ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

BAND 34

MIT 104 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1936 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 34.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Oktober 1936.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im November 1936.

Heft 5.

Ausgegeben im Dezember 1936.

Heft 6.

Ausgegeben im Dezember 1936.

Über die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens einiger starker Elektrolyte[1]).

Von

A. Kruis.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 36.)

Es werden die mit der in Mittlg. XXIII angegebenen Schwebemethode an wäss. Lösungen von $NaCl$ und $SrCl_2$ im Bereiche von 1 bis 0·01 norm. bei 25° gemessenen Dichten mitgeteilt. Die daraus berechneten und die mit Hilfe eines von W. Geffcken konstruierten Dilatometers bestimmten scheinbaren Molvolumina von KCl, $SrCl_2$ und NH_4NO_3 werden tabellarisch zusammengestellt. Die Abhängigkeit des scheinbaren Molvolumens dieser Elektrolyte von der Wurzel aus der Volumkonzentration C_v wird durch schwach S-förmig gekrümmte Kurven wiedergegeben. Die von O. Redlich und P. Rosenfeld theoretisch geforderte, nur ladungsbedingte Grenzneigung wird bei $NaCl$ schon bei der relativ hohen Konzentration $C_v = 0·4$ erreicht, bei $SrCl_2$ läßt sich unterhalb von $C_v = 0·1$ eine Annäherung an die theoretische Gerade feststellen.

Die Kenntnis genauer Werte des scheinbaren Molvolumens gelöster Elektrolyte ist nicht nur für die Ermittlung der Konzentrationsgänge ihrer Refraktion unerläßlich, sondern ist auch deshalb von Interesse, weil der Verlauf des Molvolumens sowohl unmittelbar Schlüsse auf den Zustand starker Elektrolyte zulassen dürfte[2]), als

[1]) XLVII. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen". Von früheren Arbeiten aus dem hiesigen Institut werden abgekürzt zitiert werden: IX. Kohner, H., Z. physik. Chem. (B) **1** (1928) 427. XI. Geffcken, W., Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 81. XX. Shibata, Z. und Hölemann, P., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 347. XXII. Pesce, G., Z. physik. Chem. (A) **160** (1932) 295. XXIII. Geffcken, W., Beckmann, Ch. und Kruis, A., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 398. XXVI. Kruis, A. und Geffcken, W., Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 16. XXIX. Geffcken, W. und Kruis, A., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 175. XXXIX. Geffcken, W. und Price, D., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 81. XLII. Lühdemann, R., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 133.

[2]) Bei konzentrierten Lösungen stößt die Deutung der Effekte wie auch des Verhaltens anderer Elektrolyteigenschaften auf große Schwierigkeiten, so daß man sich hier vorläufig auf die Sammlung empirischen Materials beschränken muß. Dagegen konnten W. Geffcken und D. Price (XXXIX) im verdünnten Gebiet, für das ein theoretisch begründetes Grenzgesetz existiert, den Einfluß der Dissoziation bei H_2SO_4 und der Hydrolyse bei Na_2CO_3 auf den Verlauf des Molvolumens nachweisen.

auch mit der Konzentrationsabhängigkeit der Kompressibilität, einer in letzter Zeit aktuell gewordenen Frage[1]), verknüpft ist. In der vorliegenden Arbeit sei das experimentelle Material wiedergegeben, das zur Feststellung der Refraktionsgänge von $NaCl$, KCl, $SrCl_2$ und NH_4NO_3 (vgl. nachfolgende Mitteilung[2])) benötigt wurde.

Die Dichtemessungen an $NaCl$ und $SrCl_2$ wurden mit Hilfe einer nach dem Vorgange von A. Lamb und F. Lee entwickelten, schon ausführlich beschriebenen Schwebemethode[3]) ausgeführt. $SrCl_2$ schien zum Studium des Verhaltens 1-2-wertiger Elektrolyte besonders geeignet zu sein, da, die Gültigkeit der Theorie von O. Redlich und P. Rosenfeld[4]) vorausgesetzt, für dieses Salz bei hohen Verdünnungen eine beträchtliche Neigungsänderung in dem von G. Pesce (XXII) bei Konzentrationen über 1 norm. ermittelten Verlauf des scheinbaren Molvolumens zu erwarten war.

Da sich die Messung von Dichte und Brechungsindex nach der ausgearbeiteten Methode[5]) an der genau gleichen Konzentration aus technischen Gründen nicht durchführen ließ, war einerseits eine möglichst zuverlässige Interpolation des die Molrefraktion mitbestimmenden scheinbaren Molvolumens der interferometrisch untersuchten Salze wünschenswert. Andererseits sollte ein direkter Anschluß der im verdünnten Gebiet mit der Schwebemethode ermittelten Molvolumina an die im hiesigen Institut unter Verwendung von Pyknometern bestimmten Werte hergestellt werden. Besonders in dem in der Nähe des Maximums im Refraktionsgang liegenden Konzentrationsbereich um 1 norm. fehlten bisher genaue Molvolumenwerte, so daß z. B. die Lage des Maximums bei KCl in XXIX noch nicht sicher angegeben werden konnte. Es wurde deshalb mit einem neuen, von W. Geffcken entworfenen Dilatometer[6]) die Änderung des Molvolumens von KCl, $SrCl_2$ und NH_4NO_3 in Abhängigkeit von der Konzentration von hohen Konzentrationen bis etwa 0·2 norm. hinab messend verfolgt.

[1]) Gucker, F. T., Chem. Rev. **13** (1933) 111. J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2709. Geffcken, W., Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 240. Scott, A. F. und Bridger, G. L., J. physic. Chem. **39** (1935) 1031. Falkenhagen, H. und Bachem, Ch., Z. Elektrochem. **41** (1935) 570. [2]) Kruis, A. und Geffcken, W., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 13. [3]) Geffcken, W., Beckmann, Ch. und Kruis, A., XXIII. [4]) Redlich, O. und Rosenfeld, P., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 65. Z. Elektrochem. **37** (1931) 705. [5]) Vgl. Anm. 3 und Kruis, A. und Geffcken, W., XXVI. Geffcken, W. und Kruis, A., XXIX. [6]) Die Beschreibung wird demnächst erfolgen.

1. Die verwendeten Salze.

Die Salze $NaCl$, KCl und $SrCl_2$ wurden als Präparate mit Garantieschein (Höchstgrenze der Verunreinigungen 0·04%) von de Haën bezogen, und da sich mit den üblichen analytischen Hilfsmitteln keine Verunreinigungen nachweisen ließen, wurden sie ohne weitere Reinigung verwendet. Zur Herstellung der Urlösungen wurden die Salze in doppelt destilliertem, entlüftetem Wasser gelöst, worauf von geringen Verunreinigungen abfiltriert wurde. Bezüglich der Aufbewahrung der Urlösungen vergleiche man frühere Arbeiten aus dem hiesigen Institut, z. B. H. Kohner (IX). Zur Untersuchung von NH_4NO_3 diente eine von R. Lühdemann (XLII), W. Geffcken und D. Price (XXXIX) zu refraktometrischen Messungen verwendete Stammlösung, deren Gehalt durch eine refraktometrische Brechungsindexmessung nachgeprüft wurde. Die Gehaltsbestimmung der übrigen Urlösungen erfolgte durch Eindampfen einiger Proben und Trocknen des jeweiligen Salzrückstandes bei etwa 300° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz, wie von W. Geffcken und H. Kohner (X) beschrieben. Bei $SrCl_2$ wurden die von G. Pesce (XXII) angewandten Vorsichtsmaßregeln beachtet, ferner wurde, wie dort, eine Kontrollbestimmung mit Na_2CO_3-Zusatz durchgeführt. Ihr Ergebnis zeigte vorzügliche Übereinstimmung mit den durch bloßes Eindampfen erhaltenen Werten.

Die durch Analysenfehler bzw. Salzverunreinigungen bedingten Fehler an den Absolutwerten von Φ als auch von Π und R sind in Tabelle 1 gesondert angegeben. Sie wurden nach den Beziehungen berechnet:

$$\Gamma\Phi = (A/d_0 - \Phi)\Gamma C_v/C_v \quad \text{und} \quad \Gamma\Pi = -\Pi\Gamma C_v/C_v$$

also

$$\Gamma R = (\varphi_0 A/d_0 - R)\Gamma C_v/C_v = A(r_s - r_0)\Gamma C_v/C_v$$

(vgl. Kohner, H., IX). Danach kompensieren sich in R die Absolut- und Relativfehler an Φ und Π teilweise, wenn n und d an derselben Lösung gemessen werden.

Bei der Herstellung der Lösungen wurde die Stammlösung einer Wägebürette entnommen. Zum Verdünnen wurde doppelt destilliertes, im Vakuum entlüftetes Wasser verwendet[1]). Ein bei der Schwebemethode nachträglich mögliches Auflösen

Tabelle 1. Einfluß der Analysenfehler und Verunreinigungen auf die Absolutwerte von Φ, Π und R in cm³.

	$\frac{\Gamma C_v}{C_v}\cdot 10^4$	$+\Gamma\Phi\cdot 10^3$		$-\Gamma\Pi\cdot 10^3$		$\Gamma R\cdot 10^3$	
	Analyse	Analyse	Verunreinigung	Analyse	Verunreinigung	Analyse	Verunreinigung
$NaCl$	0·1	0·4	< 15	0·3	< 11	0·1	< 1
KCl	0·2	0·9	< 17	0·6	< 12	0·1	< 1
$^1/_2 SrCl_2$	1	7	< 28	4	< 16	0·6	< 3
$^1/_2 Na_2SO_4$[2])	1·5	9	< 24	5	< 12	0·8	< 3·5
NH_4NO_3[3])	5	15	< 12	13	< 11	0·5	< 1

[1]) Wegen des differentiellen Charakters der Meßmethode ist eine während des Destillierens eventuell mögliche Verschiebung des Isotopenverhältnisses des Wassers (Emeleus, H. und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1934**, 1207) belanglos. [2]) Dieses Salz wurde nur zu optischen Messungen verwendet. Vgl. anschließende Mitteilung. [3]) Nach Angaben von R. Lühdemann (XLII).

Tabelle 2. Die Dichten und scheinbaren Molvolumina einiger Elektrolyte (Schwebemethode).

$NaCl$[1]). $A/d_0 = 58{\cdot}626$. $t = 25{\cdot}00°$. Schwimmergewicht $= 61{\cdot}3765$ g.

C_v	$\sqrt{C_v}$	g'	z'	$g'+z'$	$\Delta d/d_0$	d	Φ in cm³	$\Delta\Phi$ gem.—ber.[2])	$\pm\Gamma\Phi$
I. Meßreihe									
0·74017$_5$	0·8603	1·93629$_3$	+ 0·0027$_4$	1·9390$_3$	0·029890$_6$	1·026874$_0$	18·24$_3$	—	—
0·66967$_6$	0·8184	1·75700$_9$	+ 0·0014$_7$	1·7584$_8$	0·027107$_7$	1·024099$_3$	18·14$_6$	—	—
0·38181$_1$	0·6179	1·00983$_7$	+ 0·0015$_4$	1·0113$_8$	0·015600$_6$	1·012625$_9$	17·76$_7$	— 0·007	0·006
0·36561$_1$	0·6047	0·96839$_5$	+ 0·0002$_3$	0·9686$_2$	0·014942$_6$	1·011969$_8$	17·75$_6$	+ 0·007	0·006
0·18056$_3$	0·4249	0·48260$_4$	— 0·0013$_0$	0·48230$_4$	0·007442$_8$	1·004492$_0$	17·40$_6$	— 0·003	0·008
0·10313$_6$	0·3214	0·27691$_6$	— 0·0002$_1$	0·27670$_6$	0·004270$_8$	1·001329$_3$	17·21$_6$	+ 0·003	0·011
0·07325$_7$	0·2707	0·19725$_7$	— 0·0001$_8$	0·1970$_8$	0·003042$_0$	1·000104$_1$	17·09$_9$	— 0·019	0·015
0·06116$_5$	0·2473	0·16510$_1$	— 0·0004$_6$	0·16464$_1$	0·002541$_4$	0·999604$_9$	17·07$_8$	+ 0·003	0·017
0·01857$_6$	0·1363	0·05047$_2$	— 0·0002$_2$	0·05025$_2$	0·000775$_8$	0·997844$_5$	16·86$_1$	— 0·001	0·042
II. Meßreihe									
0·607660$_5$	0·7795	1·59846$_2$	— 0·0002$_5$	1·5982$_1$	0·024640$_4$	1·021639$_2$	18·08$_0$	—	—
0·40572$_8$	0·6367	1·07515$_4$	— 0·0014$_1$	1·07374$_4$	0·016561$_7$	1·013584$_2$	17·80$_6$	— 0·004	0·006
0·28564$_9$	0·5345	0·75913$_9$	0·0000	0·75913$_9$	0·011712$_1$	1·008747$_8$	17·61$_8$	+ 0·002	0·006
			0·00000	0·00690$_8$	0·000106$_5$	0·997177$_2$	16·96$_6$	+ 0·265	
0·00255$_7$	0·0505	0·00690$_8$[3])	+ 0·00003$_5$	0·00694$_3$	0·000107$_2$	0·997177$_9$	16·70$_5$	+ 0·004	0·24
			+ 0·00003$_0$	0·00693$_8$	0·000107$_1$	0·997177$_8$	16·74$_5$	+ 0·044	
0	0	—	—	—	—	0·997071$_0$[4])	16·60$_5$	—	

$^1/_2\ SrCl_2$. $A/d_0 = 79{\cdot}500$. $t = 24{\cdot}610°$[5]).

C_v	$\sqrt{C_v}$	g'	z'	$g'+z'$	$\Delta d/d_0$	d	Φ in cm³	$\Gamma\Phi$	$\Phi_{25{\cdot}0°}$[6])	$\Phi - 3{\cdot}5\sqrt{C_v}$
I. Meßreihe										
0·71864$_2$	0·8477	3·1922$_4$	+ 0·0006$_2$	3·1928$_6$	0·049160$_5$	1·046191$_4$	11·09$_3$	0·003	11·11$_5$	8·13$_8$
0·68326$_8$	0·8266	3·0374$_4$	— 0·0005$_1$	3·0369$_3$	0·046765$_7$	1·043803$_4$	11·05$_6$		11·07$_9$	8·18$_6$
0·50864$_0$	0·7132	2·2629$_8$	+ 0·0042$_0$	2·2671$_8$	0·034934$_7$	1·032005$_7$	10·81$_8$	0·006	10·84$_1$	8·34$_5$
		2·2677$_0$	— 0·0005$_5$	2·2671$_5$	0·034934$_4$					

C_v	$\sqrt{C_v}$	g'	z'	$g'+z'$	$\Delta d/d_0$	d	Φ in cm³	$\pm\Gamma\Phi$	$\Phi_{25\cdot0^\circ}$ 6)	$\Phi - 3{\cdot}5\sqrt{C_v}$
0·34262$_5$	0·585$_3$	1·5400$_8$	− 0·0074$_7$	1·5326$_1$	0·023630$_3$	1·020733$_4$	10·53$_2$		10·55$_6$	8·50$_7$
0·33289$_3$	0·5770	1·4885$_8$	+ 0·0006$_1$	1·4891$_9$	0·022961$_6$	1·020066$_6$	10·52$_4$	0·006	10·55$_0$	8·53$_0$
0·31453$_6$	0·5608	1·4087$_0$	− 0·0007$_0$	1·4080$_0$	0·021711$_3$	1·018819$_9$	10·48$_2$		10·50$_6$	8·54$_3$
0·26715$_4$	0·5169	1·1967$_0$	+ 0·0003$_7$	1·1970$_7$	0·018462$_0$	1·015579$_8$	10·39$_4$	0·007	10·41$_8$	8·60$_9$
II. Meßreihe: Schwimmergewicht = 61·3785 g										
1·26388$_4$	1·1242	5·5723$_5$	+ 0·0024$_8$	5·5748$_3$	0·085665$_7$	1·082593$_3$	11·72$_8$	0·001	11·74$_8$	7·81$_3$
0·27858$_6$	0·5278	1·2477$_4$	+ 0·0003$_6$	1·2481$_0$	0·019247$_6$	1·016363$_1$	10·41$_0$	0·006	10·43$_4$	8·58$_7$
0·09856$_5$	0·3140	0·4458$_4$	− 0·0014$_3$	0·4444$_1$	0·006860$_3$	1·004010$_9$	9·89$_8$	0·011	9·92$_3$	8·82$_4$
0·05121$_5$	0·2263	0·2334$_9$	− 0·0017$_2$	0·2317$_7$	0·003577$_3$	1·000737$_2$	9·65$_1$	0·017	9·67$_6$	8·88$_4$
0·05104$_7$	0·2259	0·2294$_7$	− 0·0014$_0$	0·2308$_7$	0·003563$_4$	1·000723$_6$	9·69$_4$		9·71$_9$	8·92$_8$
			− 0·0014$_1$	0·2309$_1$	0·003564$_0$		9·68$_2$		9·70$_7$	
0·01128$_1$	0·1062	0·05136$_6$	− 0·00000$_3$	0·05136$_3$	0·000792$_9$	0·997960$_6$	9·21$_4$	0·10	9·24$_0$	8·86$_8$
			− 0·00002$_0$	0·05134$_6$	0·000792$_6$		9·24$_0$		9·26$_6$	8·89$_4$
0	0	—	—	—	—	0·997170$_0$	8·95	—	8·97	—
3·62891$_5$	1·9050	—	—	—	0·2388$_4$ 7)	1·2342$_0$	—	—	13·69$_5$	7·02$_7$
					0·2388$_2$					

Zeichenerklärung: A = Äquivalentgewicht des Salzes. g' = Nennwert des auf den Schwimmer zur annähernden Austarierung in der Lösung aufgelegten Platingoldgewichtes. z' = die zur vollständigen Austarierung des Schwimmers benötigte elektromagnetische Zusatzkraft ausgedrückt in Platingoldgewichten (vgl. XXIII). Negatives Vorzeichen bedeutet, daß der Schwimmer durch g' überbelastet war. $\Gamma\Phi$ = die nach XXIII, S. 413f. infolge der zulässigen Meßfehler höchstmögliche Unsicherheit an Φ.

1) Für die Mithilfe bei diesen Messungen bin ich Herrn O. Chaltikjan zu Dank verpflichtet. 2) Unter Berücksichtigung eines mit $\sqrt{C_v}$ proportionalen Gewichtes wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate gefunden: $\Phi = 16{\cdot}605 + 1{\cdot}893\sqrt{C_v}$. Die Beziehung verliert für $\sqrt{C_v} > 0{\cdot}7$ ihre Gültigkeit. 3) Für drei Wasserwerte, bei denen sich die Schwimmerbelastung um maximal 0·03 mg unterschied. 4) Tabellen von Landolt-Börnstein **1** (1923) 73. 5) Durch ein Versehen wurde die Temperatur nicht auf 25·000° eingestellt. 6) Nach einer freundlichen Mitteilung von W. Geffcken gilt für den Temperaturkoeffizienten: $(\Delta\Phi/\Delta t)_{25^\circ} = 0{\cdot}067 - 0{\cdot}013\sqrt{C_v}$. 7) Messung mit Pyknometern bei 25·00°.

von Luft kann nach W. MARCK[1]) bei einer Meßtemperatur von 25° eine Dichtefälschung von höchstens einigen Einheiten der 7. Dezimale, d. h. von der Größenordnung der übrigen experimentellen Fehler verursachen. Die Temperaturschwankungen während der Messungen waren geringer als 0·002°.

2. Die Ergebnisse der Messungen.

Die mit der in XXIII geschilderten Schwebemethode an Lösungen von $NaCl$ und $SrCl_2$ bestimmten Dichten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Genauigkeit der daraus abgeleiteten Molvolumina beträgt selbst bei 0·01 norm. Lösungen noch einige Hundertstel cm³. (Wegen näherer Angaben vgl. XXIII.)

Die mit dem von W. GEFFCKEN konstruierten Dilatometer schrittweise ermittelte Abnahme des Molvolumens mit steigender Verdünnung ist aus Tabelle 3 zu ersehen. Zum Verständnis der Zuverlässigkeit der Resultate sei hier nur kurz das Arbeitsprinzip des Apparates angegeben[2]). Die Änderung des scheinbaren Molvolumens $\Delta\Phi$ mit der Konzentration wird direkt aus der Volumenkontraktion Δv erhalten, welche sich beim Verdünnen der eingewogenen Lösung mit einer Wassermenge ergibt, die ihrerseits durch ein sie verdrängendes, bekanntes Quecksilbervolumen genau definiert ist. Der Absolutwert von Φ wird für eine Konzentration einem Wert angeglichen, der entweder mit Hilfe der Schwebemethode, einer pyknometrischen Messung oder durch Interpolation der Werte einer früheren Meßreihe ermittelt wurde. Der Meßfehler an Δv war etwa $0{\cdot}0_3 2$ cm³, so daß die im ganzen Konzentrationsbereich gleiche Unsicherheit an Φ höchstens einige Tausendstel cm³ beträgt, entsprechend einem Dichtefehler von einigen Einheiten der 6. Dezimale.

Zur Veranschaulichung der erreichten Meßgenauigkeit sind in den Fig. 1 und 2 die Werte des scheinbaren Molvolumens als Funktion von der Volumkonzentration graphisch dargestellt. Die mit verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate stimmen ausgezeichnet überein. Die bei $SrCl_2$ zum Vergleich eingetragenen älteren

[1]) W. MARCK (Wied. Ann. **44** (1891) 171) gibt für den Dichteunterschied von luftgesättigtem und luftfreiem Wasser an:

Temperatur	18°	19°	20—30°
$-10^7 \cdot (d_{\text{luftges.}} - d_{\text{rein}})$	12	8	4 unmerklich.

[2]) Wegen Einzelheiten der apparativen Anordnung und der Auswertung der Messungen sei auf die demnächst erscheinende ausführliche Beschreibung der Meßmethodik verwiesen.

Tabelle 3. Die scheinbaren Molvolumina einiger Elektrolyte bei 25·00°
(Dilatometermethode).

KCl.

C_g	C_v [1]	$\sqrt{C_v}$	$-\Delta v$ [cm^3]	$-\Delta\Phi$ [cm^3]	Φ [cm^3]	$\Phi - 1{\cdot}9\sqrt{C_v}$
			Zahl der eingewogenen Mole = $0{\cdot}08459_8$			
$4{\cdot}214_4$	$3{\cdot}717_7$	$1{\cdot}928_1$	$0{\cdot}0000$	$0{\cdot}000$	$31{\cdot}01_1$	$27{\cdot}34_8$
$2{\cdot}196_0$ [2]	$2{\cdot}055_3$	$1{\cdot}433_6$	$0{\cdot}098_4$ $0{\cdot}098_9$	$1{\cdot}16_4$ $1{\cdot}16_9$	$29{\cdot}84_5$	$27{\cdot}11_9$
$2{\cdot}033_1$	$1{\cdot}911_9$	$1{\cdot}382_7$	$0{\cdot}109_0$	$1{\cdot}28_8$	$29{\cdot}72_3$	$27{\cdot}09_5$
$1{\cdot}892_7$	$1{\cdot}787_3$	$1{\cdot}336_9$	$0{\cdot}118_2$	$1{\cdot}39_8$	$29{\cdot}61_3$	$27{\cdot}07_3$
$1{\cdot}770_5$	$1{\cdot}677_9$	$1{\cdot}295_3$	$0{\cdot}126_7$	$1{\cdot}49_8$	$29{\cdot}51_3$	$27{\cdot}05_2$
$1{\cdot}568_0$	$1{\cdot}494_8$	$1{\cdot}222_6$	$0{\cdot}140_6$	$1{\cdot}66_3$	$29{\cdot}34_8$	$27{\cdot}02_6$
$1{\cdot}407_0$	$1{\cdot}347_6$	$1{\cdot}160_8$	$0{\cdot}152_4$	$1{\cdot}80_2$	$29{\cdot}20_9$	$27{\cdot}00_3$
$1{\cdot}369_0$ [3]	$1{\cdot}312_7$	$1{\cdot}145_7$ [3]	$0{\cdot}155_2$	$1{\cdot}83_5$	$29{\cdot}17_6$	$27{\cdot}00_0$
$1{\cdot}141_2$	$1{\cdot}101_5$	$1{\cdot}049_5$	$0{\cdot}173_6$	$2{\cdot}05_3$	$28{\cdot}95_8$	$26{\cdot}96_4$
$1{\cdot}014_4$	$0{\cdot}982_7$	$0{\cdot}991_3$	$0{\cdot}184_6$	$2{\cdot}18_3$	$28{\cdot}82_8$	$26{\cdot}94_5$
$0{\cdot}913_0$	$0{\cdot}887_1$	$0{\cdot}941_8$	$0{\cdot}193_9$	$2{\cdot}29_3$	$28{\cdot}71_8$	$26{\cdot}92_9$
$0{\cdot}856_0$	$0{\cdot}833_0$	$0{\cdot}912_7$	$0{\cdot}199_7$	$2{\cdot}36_1$	$28{\cdot}65_0$	$26{\cdot}91_6$
$0{\cdot}760_9$	$0{\cdot}742_8$	$0{\cdot}861_7$	$0{\cdot}209_2$	$2{\cdot}47_3$	$28{\cdot}53_8$	$26{\cdot}90_2$
$0{\cdot}668_2$	$0{\cdot}653_8$	$0{\cdot}808_6$	$0{\cdot}218_5$	$2{\cdot}58_3$	$28{\cdot}42_8$	$26{\cdot}89_2$
$0{\cdot}570_8$	$0{\cdot}560_1$	$0{\cdot}748_4$	$0{\cdot}229_6$	$2{\cdot}71_5$	$28{\cdot}29_6$	$26{\cdot}87_4$
$0{\cdot}464_4$	$0{\cdot}457_0$	$0{\cdot}676_0$	$0{\cdot}242_6$	$2{\cdot}86_8$	$28{\cdot}14_3$	$26{\cdot}85_9$
$0{\cdot}403_0$	$0{\cdot}397_3$	$0{\cdot}630_3$	$0{\cdot}250_1$	$2{\cdot}95_6$	$28{\cdot}05_5$	$26{\cdot}85_7$
			Zahl der eingewogenen Mole = $0{\cdot}07703_0$			
$4{\cdot}214_4$	$3{\cdot}717_6$	$1{\cdot}928_1$	$0{\cdot}0000$	$0{\cdot}000$	$31{\cdot}01_1$	$27{\cdot}34_8$
$3{\cdot}615_2$	$3{\cdot}245_4$	$1{\cdot}801_5$	$0{\cdot}023_3$	$0{\cdot}30_3$	$30{\cdot}70_8$	$27{\cdot}28_5$
$3{\cdot}157_3$	$2{\cdot}872_6$	$1{\cdot}694_9$	$0{\cdot}042_9$	$0{\cdot}55_7$	$30{\cdot}45_4$	$27{\cdot}23_4$
$2{\cdot}802_6$	$2{\cdot}576_7$	$1{\cdot}605_2$	$0{\cdot}059_6$	$0{\cdot}77_4$	$30{\cdot}23_7$	$27{\cdot}18_7$
$2{\cdot}518_7$	$2{\cdot}335_0$	$1{\cdot}528_0$	$0{\cdot}073_2$	$0{\cdot}95_0$	$30{\cdot}06_1$	$27{\cdot}15_8$
$2{\cdot}287_5$	$2{\cdot}135_2$	$1{\cdot}461_2$	$0{\cdot}085_2$	$1{\cdot}10_7$	$29{\cdot}90_4$	$27{\cdot}12_8$
$2{\cdot}095_6$	$1{\cdot}967_1$	$1{\cdot}402_5$	$0{\cdot}095_9$	$1{\cdot}24_5$	$29{\cdot}76_6$	$27{\cdot}10_1$
$1{\cdot}933_4$	$1{\cdot}823_5$	$1{\cdot}350_4$	$0{\cdot}105_7$	$1{\cdot}37_2$	$29{\cdot}63_9$	$27{\cdot}07_3$
$1{\cdot}794_4$	$1{\cdot}699_3$	$1{\cdot}303_6$	$0{\cdot}114_1$	$1{\cdot}48_1$	$29{\cdot}53_0$	$27{\cdot}05_3$
$1{\cdot}568_8$	$1{\cdot}495_6$	$1{\cdot}222_9$	$0{\cdot}128_5$	$1{\cdot}66_9$	$29{\cdot}34_2$	$27{\cdot}01_9$

[1]) Die Umrechnung der aus der Einwaage und der Menge des Verdünnungswassers sich unmittelbar ergebenden Gewichtskonzentration C_g in die für die Darstellung geeignetere Volumenkonzentration C_v erfolgt nach der Beziehung:

$$C_v = \frac{C_g}{v_0 + C_g \Phi / 1000},$$

in der v_0 das spezifische Volumen des Wassers bedeutet. Da in dem vorliegenden Fall der dilatometrischen Bestimmung des Molvolumens C_v keine rechnerische Bedeutung hat, läßt es sich aus C_g bequem und mit einer für die Aufstellung der Molvolumenkurven genügenden Genauigkeit auf graphischem Wege ermitteln. [2]) Die zwischen $C_g = 4{\cdot}214$ und $2{\cdot}196$ gemessenen Kontraktionen waren wegen eingeschlossener, sich allmählich auflösender Luftblasen unsicher und wurden deshalb weggelassen. [3]) Die Konzentration wurde an Hand der $(\Phi - 1{\cdot}9\sqrt{C_v})$-$C_v$-Kurve aus der beobachteten Kontraktion extrapoliert.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

C_g	C_v	$\sqrt{C_v}$	$-\Delta v$ [cm³]	$-\Delta\Phi$ [cm³]	Φ [cm³]	$\Phi - 1\cdot9\sqrt{C_v}$
$1\cdot393_7$	$1\cdot335_4$	$1\cdot155_6$	$0\cdot140_5$	$1\cdot82_5$	$29\cdot18_6$	$26\cdot99_0$
$1\cdot250_1$	$1\cdot202_7$	$1\cdot096_4$	$0\cdot150_1$	$1\cdot94_9$	$29\cdot06_2$	$26\cdot97_9$
$1\cdot139_2$[1])	$1\cdot099_7$	$1\cdot048_7$	$0\cdot158_6$	$2\cdot05_9$	$28\cdot95_2$	$26\cdot96_0$
Zahl der eingewogenen Mole $= 0\cdot14643_0$						
$4\cdot214_4$	$3\cdot717_7$	$1\cdot928_1$	$0\cdot0000$	$0\cdot000$	$31\cdot01_1$	$27\cdot34_8$
$3\cdot876_2$	$3\cdot453_0$	$1\cdot858_8$	$0\cdot025_2$	$0\cdot17_2$	$30\cdot83_9$	$27\cdot30_7$
$3\cdot582_7$	$3\cdot219_2$	$1\cdot794_2$	$0\cdot047_9$	$0\cdot32_6$	$30\cdot68_5$	$27\cdot27_6$
$3\cdot330_9$	$3\cdot015_1$	$1\cdot736_4$	$0\cdot067_7$	$0\cdot46_2$	$30\cdot54_9$	$27\cdot25_0$
$3\cdot110_2$	$2\cdot833_6$	$1\cdot683_3$	$0\cdot086_1$	$0\cdot58_8$	$30\cdot42_3$	$27\cdot22_5$

$^1/_2\ SrCl_2$.

C_g	C_v	$\sqrt{C_v}$	$-\Delta v$ [cm³]	$-\Delta\Phi$ [cm³]	Φ [cm³]	$\Phi - 3\cdot5\sqrt{C_v}$
1. Zahl der eingewogenen Mole $= 0\cdot10539_4$						
$3\cdot8299_2$	$3\cdot62891_5$	$1\cdot905_0$	$0\cdot0000$	$0\cdot000$	$13\cdot69_5$	$7\cdot02_7$
$3\cdot4503_8$	$3\cdot288_0$	$1\cdot813_3$	$0\cdot024_5$	$0\cdot23_2$	$13\cdot46_2$	$7\cdot11_6$
$3\cdot1333_3$	$3\cdot000_0$	$1\cdot732_0$	$0\cdot047_5$	$0\cdot45_1$	$13\cdot24_4$	$7\cdot18_2$
$2\cdot8698_2$	$2\cdot758_3$	$1\cdot660_8$	$0\cdot067_3$	$0\cdot63_9$	$13\cdot05_3$	$7\cdot24_4$
$2\cdot6471_3$	$2\cdot552_5$	$1\cdot597_6$	$0\cdot084_7$	$0\cdot80_4$	$12\cdot89_1$	$7\cdot29_9$
$2\cdot4566_6$	$2\cdot375_3$	$1\cdot541_2$	$0\cdot100_3$	$0\cdot95_2$	$12\cdot74_3$	$7\cdot34_9$
$2\cdot2916_7$	$2\cdot220_9$	$1\cdot490_3$	$0\cdot113_9$	$1\cdot08_1$	$12\cdot61_4$	$7\cdot39_9$
$2\cdot1474_6$	$2\cdot085_4$	$1\cdot444_1$	$0\cdot125_9$	$1\cdot19_5$	$12\cdot50_0$	$7\cdot44_6$
$2\cdot0204_4$	$1\cdot965_4$	$1\cdot401_9$	$0\cdot137_0$	$1\cdot30_0$	$12\cdot39_5$	$7\cdot48_9$
$1\cdot9074_3$	$1\cdot858_4$	$1\cdot363_2$	$0\cdot147_1$	$1\cdot39_6$	$12\cdot29_9$	$7\cdot52_8$
$1\cdot8064_5$	$1\cdot762_4$	$1\cdot327_6$	$0\cdot156_2$	$1\cdot48_2$	$12\cdot21_2$	$7\cdot56_6$
$1\cdot7156_2$	$1\cdot675_8$	$1\cdot294_5$	$0\cdot164_4$	$1\cdot56_0$	$12\cdot13_5$	$7\cdot60_4$
$1\cdot5590_1$	$1\cdot526_0$	$1\cdot235_3$	$0\cdot179_6$	$1\cdot70_4$	$11\cdot99_1$	$7\cdot66_7$
$1\cdot4286_6$	$1\cdot400_8$	$1\cdot183_6$	$0\cdot192_3$	$1\cdot82_5$	$11\cdot87_0$	$7\cdot72_7$
$1\cdot2692_8$	$1\cdot247_1$	$1\cdot116_7$	$0\cdot208_8$	$1\cdot98_1$	$11\cdot71_4$	$7\cdot80_6$
$1\cdot1419_4$	$1\cdot123_8$	$1\cdot060_0$	$0\cdot222_3$	$2\cdot11_0$	$11\cdot58_5$	$7\cdot87_5$
$1\cdot0378_5$	$1\cdot022_7$	$1\cdot011_3$	$0\cdot233_9$	$2\cdot21_9$	$11\cdot47_6$	$7\cdot93_7$
$0\cdot9511_4$	$0\cdot938_2$	$0\cdot968_6$	$0\cdot244_0$	$2\cdot31_6$	$11\cdot37_9$	$7\cdot99_0$
$0\cdot8148_5$	$0\cdot805_1$	$0\cdot897_3$	$0\cdot260_6$	$2\cdot47_3$	$11\cdot22_2$	$8\cdot08_2$
$0\cdot7127_7$	$0\cdot705_1$	$0\cdot839_7$	$0\cdot273_8$	$2\cdot59_8$	$11\cdot09_7$	$8\cdot15_8$
$0\cdot6334_8$	$0\cdot627_3$	$0\cdot792_0$	$0\cdot284_4$	$2\cdot69_9$	$10\cdot99_7$	$8\cdot22_5$
$0\cdot5545_0$	$0\cdot549_6$	$0\cdot741_3$	$0\cdot296_1$	$2\cdot81_0$	$10\cdot88_5$	$8\cdot29_1$
$0\cdot4955_3$	$0\cdot491_4$	$0\cdot701_0$	$0\cdot305_9$	$2\cdot90_2$	$10\cdot79_2$	$8\cdot33_9$
2. Zahl der eingewogenen Mole $= 0\cdot03699_4$						
$1\cdot4105_5$	$1\cdot3833_5$	$1\cdot176_2$	$0\cdot0000$	$0\cdot000$	$11\cdot85_7$	$7\cdot74_0$
$1\cdot0443_1$	$1\cdot028_9$	$1\cdot014_3$	$0\cdot013_8$	$0\cdot37_3$	$11\cdot48_4$	$7\cdot93_4$
$0\cdot7743_3$	$0\cdot765_4$	$0\cdot874_9$	$0\cdot025_0$	$0\cdot67_7$	$11\cdot18_0$	$8\cdot11_8$
$0\cdot6153_9$	$0\cdot609_5$	$0\cdot780_7$	$0\cdot033_0$	$0\cdot89_2$	$10\cdot96_5$	$8\cdot23_3$
$0\cdot4704_1$	$0\cdot466_7$	$0\cdot683_1$	$0\cdot040_6$	$1\cdot09_9$	$10\cdot75_8$	$8\cdot36_7$
$0\cdot3807_5$	$0\cdot378_1$	$0\cdot614_9$	$0\cdot046_2$	$1\cdot24_9$	$10\cdot60_8$	$8\cdot45_6$
$0\cdot3036_0$	$0\cdot301_7$	$0\cdot549_3$	$0\cdot051_3$	$1\cdot38_7$	$10\cdot47_0$	$8\cdot54_7$
$0\cdot2472_3$	$0\cdot245_9$	$0\cdot495_9$	$0\cdot055_7$	$1\cdot50_7$	$10\cdot35_0$	$8\cdot61_4$
$0\cdot2049_4$	$0\cdot203_9$	$0\cdot451_5$	$0\cdot059_5$	$1\cdot60_8$	$10\cdot24_9$	$8\cdot66_8$

[1]) Die Messung wurde wegen Undichtwerdens der Apparatur abgebrochen.

Tabelle 3 (Fortsetzung). NH_4NO_3.

C_g	C_v	$\sqrt{C_v}$	$-\Delta v$ [cm³]	$-\Delta\Phi$ [cm³]	Φ [cm³]	$\Phi - 1{\cdot}9\sqrt{C_v}$
1. Zahl der eingewogenen Mole = 0·16852$_3$						
12·002$_2$	7·456$_7$	2·730$_7$	0·0000	0·000	50·54$_5$	45·35$_7$
9·8734$_4$	6·582$_9$	2·565$_7$	0·036$_3$	0·215$_4$	50·33$_0$	45·45$_6$
8·3619$_3$	5·879$_0$	2·424$_7$	0·065$_6$	0·389$_6$	50·15$_5$	45·50$_1$
7·2505$_5$	5·309$_8$	2·304$_3$	0·091$_1$	0·540$_6$	50·00$_4$	45·62$_8$
6·4007$_6$	4·841$_0$	2·200$_2$	0·112$_7$	0·668$_8$	49·87$_6$	45·69$_7$
5·7292$_4$	4·448$_0$	2·109$_0$	0·131$_3$	0·779$_2$	49·76$_6$	45·76$_1$
5·1850$_0$	4·113$_5$	2·028$_2$	0·147$_2$	0·873$_5$	49·67$_1$	45·82$_0$
4·7349$_9$	3·825$_5$	1·955$_9$	0·161$_3$	0·957$_5$	49·58$_7$	45·87$_2$
4·3539$_2$	3·573$_2$	1·890$_3$	0·174$_2$	1·033$_7$	49·51$_1$	45·92$_0$
4·0325$_1$	3·354$_0$	1·831$_4$	0·185$_9$	1·103$_2$	49·44$_2$	45·96$_2$
3·7500$_3$	3·156$_3$	1·776$_6$	0·196$_5$	1·166$_1$	49·37$_9$	46·00$_3$
3·5111$_9$	2·985$_4$	1·727$_8$	0·206$_0$	1·222$_8$	49·32$_2$	46·03$_9$
3·2990$_0$	2·830$_6$	1·682$_4$	0·214$_7$	1·274$_1$	49·27$_1$	46·07$_4$
3·1110$_0$	2·691$_0$	1·640$_4$	0·222$_4$	1·319$_8$	49·22$_5$	46·10$_8$
2·7927$_5$	2·449$_4$	1·565$_0$	0·236$_4$	1·402$_9$	49·14$_2$	46·17$_0$
2·5334$_9$	2·247$_5$	1·499$_2$	0·248$_9$	1·476$_9$	49·06$_8$	46·22$_0$
2. Zahl der eingewogenen Mole = 0·094404$_6$						
4·8014$_0$	3·8687$_0$	1·966$_9$	0·0000	0·000	49·60$_0$	45·86$_3$
4·1602$_8$	3·4418$_7$	1·855$_2$	0·012$_7$	0·13$_5$	49·46$_5$	45·94$_0$
3·6620$_2$	3·0937$_8$	1·758$_9$	0·023$_2$	0·24$_3$	49·35$_4$	46·01$_0$
3·2702$_5$	2·8094$_2$	1·676$_1$	0·032$_2$	0·34$_1$	49·25$_9$	46·07$_4$
2·9543$_4$	2·5729$_5$	1·604$_0$	0·039$_7$	0·42$_1$	49·17$_9$	46·13$_1$
2·6940$_2$	2·3731$_1$	1·540$_5$	0·046$_7$	0·49$_5$	49·10$_5$	46·17$_9$
2·2902$_6$	2·0538$_1$	1·433$_1$	0·058$_1$	0·61$_6$	48·98$_4$	46·26$_1$
1·9917$_7$	1·8101$_8$	1·345$_4$	0·066$_8$	0·70$_8$	48·89$_2$	46·33$_6$
1·6657$_8$	1·5364$_3$	1·239$_5$	0·077$_7$	0·82$_3$	48·77$_7$	46·42$_2$
1·5016$_0$	1·3954$_2$	1·181$_3$	0·083$_2$	0·88$_1$	48·71$_9$	46·47$_4$
1·2545$_0$	1·1792$_2$	1·085$_9$	0·093$_5$	0·99$_0$	48·61$_0$	46·54$_6$
1·0406$_3$	0·9878$_6$	0·993$_9$	0·102$_7$	1·08$_8$	48·51$_2$	46·62$_3$
0·8393$_4$	0·8043$_0$	0·896$_8$	0·112$_5$	1·19$_2$	48·40$_8$	46·70$_4$
0·6882$_8$	0·6642$_4$	0·815$_0$	0·120$_9$	1·28$_1$	48·31$_9$	46·77$_0$
0·5617$_6$	0·5453$_8$	0·738$_5$	0·128$_9$	1·36$_5$	48·23$_5$	46·83$_1$
0·4602$_5$	0·4489$_8$	0·670$_1$	0·137$_4$	1·45$_6$	48·14$_4$	46·87$_1$
3. Zahl der eingewogenen Mole = 0·044219$_0$						
2·3477$_9$	2·0999$_9$	1·449$_1$	0·0000	0·000	49·00$_7$	46·25$_4$
1·7720$_1$	1·6265$_7$	1·275$_4$	0·009$_0$	0·20$_5$	48·80$_2$	46·37$_9$
1·4199$_4$	1·3244$_9$	1·150$_8$	0·014$_3$	0·32$_5$	48·68$_2$	46·49$_6$
1·1844$_9$	1·1169$_3$	1·056$_8$	0·018$_7$	0·42$_3$	48·58$_4$	46·57$_6$
0·9495$_2$	0·9052$_0$	0·951$_4$	0·023$_6$	0·53$_5$	48·47$_2$	46·66$_5$
0·7121$_1$	0·6864$_6$	0·828$_5$	0·029$_3$	0·66$_4$	48·34$_3$	46·76$_9$
0·5279$_1$	0·5133$_4$	0·716$_5$	0·034$_9$	0·78$_9$	48·21$_8$	46·85$_6$
0·4076$_2$	0·3986$_3$	0·631$_4$	0·039$_3$	0·89$_0$	48·11$_7$	46·91$_7$
0·3179$_9$	0·3114$_3$	0·558$_1$	0·043$_2$	0·97$_7$	48·03$_0$	46·97$_0$
0·2594$_9$	0·2555$_6$	0·505$_5$	0·045$_8$	1·03$_6$	47·97$_1$	47·01$_1$
0·2131$_2$	0·2103$_5$	0·458$_6$	0·048$_8$	1·10$_4$	47·90$_3$	47·03$_2$

Präzisionsmessungen von E. WADE[1]) zeigen, soweit sich dies bei den verschiedenen Meßtemperaturen beurteilen läßt, einen analogen Verlauf wie die eigenen. Allerdings weisen letztere gegenüber den pyknometrischen Messungen an $SrCl_2$ von G. PESCE (XXII) einen Unterschied im Absolutwert von etwa 0·03 cm³ auf, der gerade außerhalb der beiderseitigen Fehlergrenze liegt. Bei $SrCl_2$ ist der vielen Elektrolyten eigene S-förmige Verlauf des scheinbaren Molvolumens als Funktion von $\sqrt{C_v}$ besonders stark ausgeprägt.

Als Grenzneigungen im verdünnten Gebiet ergeben sich für die hier untersuchten Elektrolyte nach GEFFCKEN und PRICE (loc. cit.) die Werte 1·9 für 1-1-wertige bzw. 3·5 $cm^3/\sqrt{C_v}$ für 1-2-wertige Elektrolyte, in guter Übereinstimmung mit der REDLICH-ROSENFELDschen Theorie[2]). Auffallend ist die geringe Abweichung von der Grenzneigung bei $NaCl$[3]) selbst bis zu Konzentrationen von 0·5 norm.

Bei KCl wurde zur Darstellung des Molvolumenverlaufes die Abweichung von der Grenzgeraden in Abhängigkeit von C_v gewählt. $NaCl$ und KCl weisen den gleichen Kurventyp auf. Bei $SrCl_2$ und NH_4NO_3 liefert die Auftragung der Abweichung von der Grenzgeraden ziemlich stark gekrümmte Kurven, so daß diese für Interpolationen keinen wesentlichen Vorteil gegenüber der MASSONschen Darstellung bieten.

Die im hiesigen Institut ausgeführten Präzisionsmessungen zeigen, daß der Verlauf des Molvolumens der Elektrolyte wesentlich komplizierter ist, als ihn die empirisch gefundene MASSON-GEFFCKENsche Wurzelbeziehung[4]) zu beschreiben vermag. Die im Anschluß an letztere von W. C. ROOT[5]) vorgeschlagene Dichteformel $d = d_0 + a \cdot c + b \cdot c^{3/2}$, worin a und b individuelle Konstanten sind, kann deshalb keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen.

Herrn Prof. Dr. K. FAJANS bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Dr. phil. hab. W. GEFFCKEN für freundliche Hilfe zu Dank verpflichtet. Der Justus v. Liebig-Gesellschaft sei hier für die Gewährung eines Stipendiums, das mir die Ausführung der dilatometrischen Messungen ermöglichte, ergebenst gedankt.

[1]) WADE, E., J. chem. Soc. London **75** (1899) 254. [2]) REDLICH, O. und ROSENFELD, P., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 65. Z. Elektrochem. **37** (1931) 705. [3]) In XXIII findet sich eine graphische Darstellung der hier mitgeteilten Werte des scheinbaren Molvolumens von $NaCl$ in Abhängigkeit von $\sqrt{C_v}$. [4]) MASSON, O., Philos. Mag. (7) **8** (1929) 218. GEFFCKEN, W., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 1. [5]) ROOT, W. C., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 850.

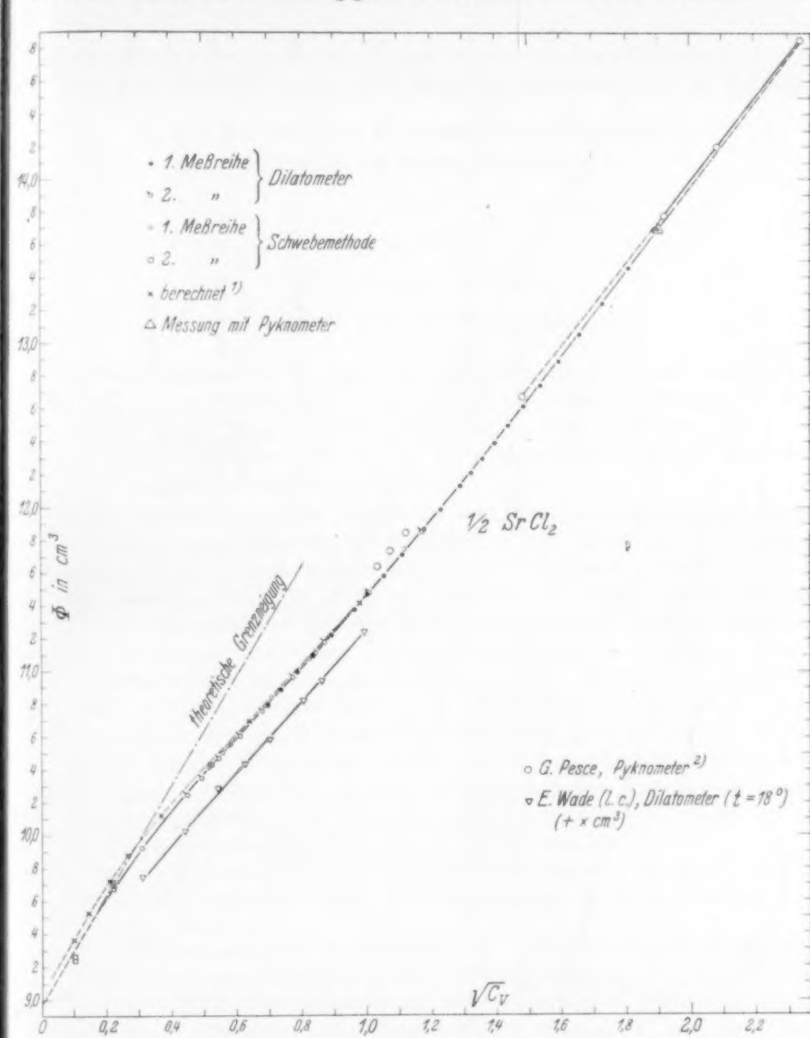


Fig. 1. Abhängigkeit des scheinbaren Molvolumens von $SrCl_2$ von der Konzentration bei 25·00°.

---

[1]) Berechnet aus gemessenen $\varphi_0\,\Pi$-Werten unter der Annahme, daß der oberhalb 2 norm. beobachtete, lineare Konzentrationsgang der Äquivalentrefraktion (vgl. nachfolgende Mitteilung) bis zu den höchsten Verdünnungen erhalten bleibt. Wie aus der Figur und Tabelle 2 ersichtlich, liegt die berechnete Kurve außerhalb der Fehlergrenze des beobachteten Verlaufes. [2]) Pesce, G., XXII. Die bei $\sqrt{C_v} \approx 1{\cdot}1$ liegenden Meßpunkte verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von Herrn Pesce.

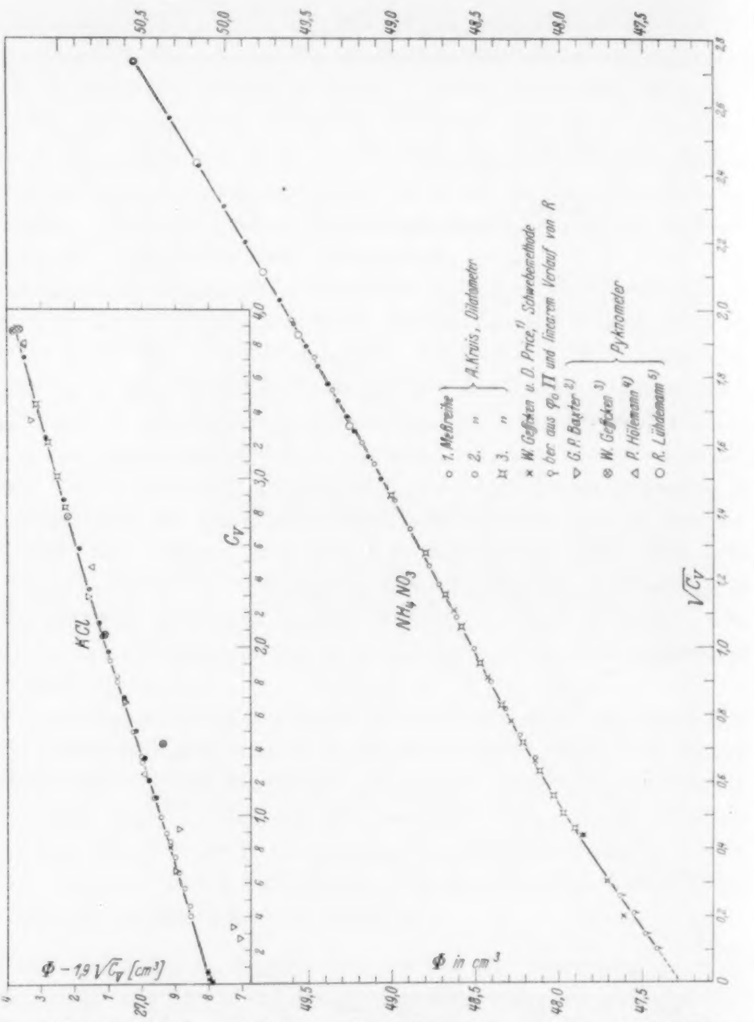


Fig. 2. Abhängigkeit des scheinbaren Molvolumens von *KCl* und NH_4NO_3 von der Konzentration bei 25·00°.

1) Geffcken, W. und Price, D., XXXIX.

2) Baxter, G. P., J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 70.

3) Geffcken, W., XI.

4) Shibata, Z. und Hölemann, P., XX.

5) Lühdemann, R., XLII.

(Zu 2) bis 5):) Die Werte für Φ wurden der Zusammenstellung von Geffcken, W. [Z. physik. Chem. (A) 155 (1931) 1] entnommen.

Physikalisch-chemisches Institut an der Universität München.

Die Äquivalentdispersion von starken Elektrolyten in Lösung.

I. Die Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion im Sichtbaren[1]).

Von

A. Kruis[2]).

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 36.)

1. Die Diskussion des Einflusses der Meßfehler auf die Äquivalentdispersion ergibt, daß sich mit der hier angewandten, interferometrischen Meßmethodik Konzentrationsgänge der Dispersion bis zu $0{\cdot}0_3 3$ cm³/C_v hinab feststellen lassen. Die Kenntnis dieser Gänge gestattet die für verschiedene Wellenlängen gefundenen Ordnungen der Interferenzen zu kontrollieren.

2. a) Es werden die bei 25·00° mit der 1-cm-Drehkammer gegen Luft gemessenen und auf Vakuum umgerechneten Brechungsindices des Wassers bei verschiedenen Wellenlängen des sichtbaren Gebietes mitgeteilt (Genauigkeit $\pm 0{\cdot}0_5 3$). b) Die an wässerigen Lösungen von $NaCl$, KCl, $SrCl_2$, NH_4NO_3 und Na_2SO_4 bei verschiedenen Wellenlängen des sichtbaren Gebietes bestimmten und auf Vakuum korrigierten Δn-Werte, die daraus berechneten Äquivalentrefraktionen und Äquivalentdispersionen werden tabellarisch zusammengestellt. c) Der Konzentrationsgang der Refraktion von $NaCl$, KCl und $SrCl_2$ weist bei ungefähr 1·2, 0·9 und 0·3 norm. ein Maximum auf. Der von R. Lühdemann gefundene, positive Gang bei Na_2SO_4 ist unterhalb 1 norm. etwas steiler. d) Die für $C=0$ extrapolierten Refraktionswerte liegen um etwa 0·03 cm³ tiefer als die früher aus dem Verlauf über 2 norm. geradlinig extrapolierten. e) Im Refraktionsgang von NH_4NO_3 konnte im verdünnten Gebiet keine Neigungsänderung festgestellt werden.

3. Die Äquivalentdispersion ändert sich annähernd proportional der Konzentration, und zwar nimmt sie mit steigender Konzentration bei $NaCl$,

---

1) 4. Mitteilung über die Molrefraktion in verdünnten Lösungen. Zugleich XLVIII. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen". Von früheren, aus dem hiesigen Institut hervorgegangenen Mitteilungen der „Refraktometrischen Untersuchungen" werden hier außer den in der XXX. (Fajans, K., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 103) und in der XLII. (Lühdemann, R., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 133) zusammengestellten Arbeiten noch abgekürzt zitiert werden: XIXa. Geffcken, W., Z. Elektrochem. **37** (1931) 233. XXVI. Kruis, A. und Geffcken, W., Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 16. XLIII. Fajans, K. und Lühdemann, R., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 150. XLVII. Kruis, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 1. Ferner die nachfolgenden Arbeiten IL. Kruis, A. und Geffcken, W.; L. Kruis, A. und Geffcken, W. und LI. Kruis, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 51, 70 und 82. 2) Die vorliegende Arbeit wurde zusammen mit den beiden nachfolgenden im April 1934 als Dissertation an der philosophischen Fakultät II. Sektion der Universität München eingereicht.

KCl, $SrCl_2$ und NH_4NO_3 ab, bei Na_2SO_4 zu. Der negative Konzentrationsgang der Dispersion von NH_4NO_3 wird oberhalb 3 norm. merklich schwächer. Das bei $NaCl$ und KCl gefundene Maximum im Konzentrationsgang der Refraktion ist im Gang der Dispersion nicht angedeutet. Sieht man von dem bei $NaCl$, KCl und $SrCl_2$ festgestellten Maximum im Refraktionsverlauf ab, so ist hinsichtlich der Richtung und Stärke der Gänge über 1·5 norm. ein Parallelismus zwischen Dispersion und Refraktion unverkennbar. Bei den bisher untersuchten Salzen ist der Konzentrationsgang der Dispersion bei gleichem Anion um so ausgeprägter, je größer die Feldwirkung des Kations ist. Auch im Falle der extremen Assoziation der Ionen, nämlich beim Übergang von der Lösung zum Kristall, behält die Veränderung der Dispersion ihr Vorzeichen bei.

Zeichenerklärung.

Außer den in der IX., XI., XXIX. und XLII. Mitteilung benutzten Zeichen werden in der vorliegenden Arbeit noch folgende verwendet:

Q = Zahl der gemessenen Interferenzstreifen.

$\mathfrak{D}$ = Äquivalentdispersion = $R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2}$. Wenn nichts anderes angegeben ist, wird als λ_2 die *He*-Linie 667·8 mμ gewählt.

ν = Frequenz in sec^{-1}.

I. Einleitung.

In Erweiterung des von K. Fajans und Mitarbeitern gewonnenen, experimentellen Materials über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion starker Elektrolyte werden hier interferometrische Messungen an wässerigen Lösungen von $NaCl$, KCl, $SrCl_2$, NH_4NO_3 und Na_2SO_4 in einem Konzentrationsbereich von 0·01 bis etwa 2 norm. mitgeteilt. Die benutzte, schon ausführlich beschriebene Methodik zur Messung von Brechungsindex und Dichte[1]) erlaubt selbst bei Konzentrationen von 0·01 norm. die Äquivalentrefraktion mit einer Genauigkeit von einigen Tausendstel Kubikzentimetern zu bestimmen. Außerdem ermöglicht die erreichte, hohe Genauigkeit der interferometrischen Messungen eine nähere Untersuchung der scheinbaren Äquivalentdispersion[2]). Der Äquivalentdispersion kommt nämlich als wertvolle Ergänzung zu den bisher meist nur für die

[1]) Geffcken, W., Beckmann, Ch. und Kruis, A., XXIII. Kruis, A. und Geffcken, W., XXVI. Geffcken, W. und Kruis, A., XXIX. Ein Teil der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurde schon in XXIX vorweggenommen.

[2]) Bei der Berechnung der Äquivalentdispersion eines gelösten Stoffes nach der Mischungsregel wird die Dispersion des Lösungsmittels als konstant angenommen. In den Konzentrationsgängen der Dispersion ebenso wie in denen der Refraktion wirkt sich demnach die Veränderung sowohl des gelösten Stoffes als auch des Lösungsmittels aus.

D_3-Linie genügend genau meßbaren Refraktionswerten aus folgenden Gründen besonderes Interesse zu.

1. Für die Dispersionswerte bei unendlicher Verdünnung muß analog wie für die Refraktionswerte das Prinzip der Additivität erfüllt sein, denn die hydratisierten Ionen verhalten sich bei unendlicher Verdünnung wie ein ideales Gas. Die für $C = 0$ extrapolierten Beträge der Äquivalentdispersion der gelösten Salze können demnach in die Einzelwerte der Ionen zerlegt werden. K. Fajans und G. Joos (I, S. 42) wiesen darauf hin, daß sich aus dem Vergleich der Dispersion der Ionen in verschiedenen Zuständen ähnliche Gesetzmäßigkeiten ableiten lassen dürften, wie sie für die Ionenrefraktionen gelten. Die Werte der Eigenfrequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten in den Dispersionsformeln [1]), welche sich durch Verknüpfung [2]) der refraktometrischen Messungen mit dem schon umfangreichen Material über die Lichtabsorption starker Elektrolyte [3]) aufstellen lassen, haben eine unmittelbarere Bedeutung als die Refraktionswerte selbst.

2. Mit Hilfe der beobachteten Konzentrationsgänge der Dispersion und der Refraktion für die D_3-Linie kann mit genügender Sicherheit auf die Konzentrationsgänge der Refraktion für λ_∞ geschlossen werden [4]). Diese sollten nach der von K. Fajans und Mitarbeitern vertretenen Anschauung über den Zustand starker Elektrolyte [5]) dieselben Abstufungen zeigen, wie die für die D_3-Linie festgestellten Refraktionsgänge.

3. Während der Konzentrationsgang der Refraktion die Einzeleffekte summarisch zusammenfaßt, läßt sich aus dem Dispersionsverlauf die Veränderung der einzelnen Lösungspartner herausschälen. Besitzt man nämlich genaue, bis in genügende Nähe einer Absorptionsbande reichende Dispersionswerte bei verschiedenen Konzentrationen,

---

[1]) Es ist dabei von Interesse, festzustellen, ob sich die gemessenen Dispersionswerte bei Ionen mit komplizierteren Absorptionsspektren (z. B. Br^-, J^- und NO_3^-) durch ebenso einfache Dispersionsformeln, wie die für $NaCl$ und KCl gefundenen (vgl. S. 60 f.) darstellen lassen. Beim Cl^-_{aq} stellt nämlich die Absorptionsbande mit einem Maximum bei 1810 Å die Zusammenfassung zweier Energiestufen dar, die bei Br^-_{aq} und J^-_{aq} in zwei Banden aufgelöst erscheinen (Scheibe, G., Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 355). [2]) Vgl. z. B. Wulff, P., XXIV, XXV und XXXVIII. [3]) Vgl. Kruis, A. und Geffcken, W., IL. S. 55, Fußnote 2. [4]) Da sich der Einfluß der ultraroten Banden nach Punkt 3 rechnerisch eliminieren läßt, erhält man die wahre Konzentrationsabhängigkeit der Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen des gelösten Elektrolyten für unendlich lange Wellen. [5]) Vgl. die nachfolgende Mitt. LI von A. Kruis.

so läßt sich nach der Dispersionstheorie die Konzentrationsabhängigkeit der die Refraktionsbeträge bestimmenden ν_i^2- und F_i-Werte solcher einzelnen Ionen bzw. Molekülen zugeordneten Banden[1]) ermitteln[2]). So konnte P. Wulff (XXXVIII) unter Anwendung seines reziproken Darstellungsverfahrens[3]) qualitativ zeigen, daß die von Z. Shibata und P. Hölemann beobachtete Abnahme der Dispersion von KJ mit steigender Konzentration durch eine Verschiebung der Eigenfrequenz nach U.V. verursacht wird[4]). Im Gegensatz dazu ist aber die Lage des Absorptionsmaximums des Jodions nach Messungen von Fromherz und Mitarbeitern[5]) praktisch unabhängig von der Konzentration. Wulff schloß deshalb, daß in der Lage des Extinktionsmaximums die U.V.-Verlagerung der Eigenfrequenz durch einen Rotverschiebungseffekt weitgehend kompensiert wird. Dieser Effekt kann auf eine der Konzentration symbate Zunahme der Lorentz-Lorenzschen Kraft zurückgeführt werden. Damit gelang es Wulff, das als Widerspruch empfundene verschiedene Verhalten von Refraktion und Absorption verständlich zu machen.

Die vorliegende Arbeit liefert einige experimentelle Beiträge zu den aufgezeigten Problemen, insbesondere zur Frage nach der Abhängigkeit der Äquivalentdispersion von der Konzentration. Bisher konnte nur in seltenen Fällen eine Abhängigkeit der Dispersion von der Konzentration des Elektrolyten beobachtet werden, obwohl die Äquivalentdispersion gegen Fehler an der Konzentration und Dichte einer Lösung relativ wenig empfindlich ist[6]). So ließ sich im hiesigen Institut mit Hilfe des Pulfrichschen Refraktometers[7]) nur bei HNO_3[8]), $NaBr$ und, wie schon erwähnt, bei KJ[9]) eine Abnahme der Dispersion mit steigender Konzentration nachweisen. Bei allen übrigen Dispersionsmessungen im sichtbaren Gebiet überschritten die Meßfehler bei weitem die nach dieser und der folgenden Arbeit zu erwartenden Effekte. Auch die älteren Messungen von A. H. Bor-

[1]) Siehe die folgende Arbeit von A. Kruis und W. Geffcken, Fußnote 2, S. 55. [2]) Besonders interessant dürfte eine Untersuchung mittelstarker Elektrolyte sein, deren Dissoziationsgrad auf Grund anderer Befunde bekannt ist, z. B. H_2SO_4 (vgl. z. B. Geffcken, W. und Price, D., XXXIX) und der Blei- bzw. Thallohalogenide (Fromherz, H. und Kun-Hou-Lih, Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 321). Diesbezügliche Messungen sind im hiesigen Institut im Gange. [3]) Wulff, P., XXV. [4]) Über die Änderung des F_i-Wertes konnte noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden. [5]) Vgl. S. 55, Anm. 2. [6]) Vgl. S. 20. [7]) Geffcken, W. und Kohner, H., X. [8]) Lühdemann, R., XLII. [9]) Shibata, Z. und Hölemann, P., XX.

gesius, D. Dijken und W. Hallwachs[1]) ermöglichten eine Feststellung von Konzentrationsgängen der Dispersion nicht. Dagegen konnten wir aus den von Heydweillers Mitarbeitern O. Grube und C. Lübben mit Hilfe eines Differentialverfahrens im U.V. gemessenen Brechungsindices Konzentrationsgänge der Dispersion ableiten, welche die eigenen Ergebnisse bestätigen und erweitern. Die Auswertung dieser Messungen geschieht in einer gesonderten Arbeit[2]).

II. Zur Bestimmung der Brechungsindices.

Auf Grund der Fehlerdiskussion sowohl für die Refraktion (XXIX, S. 182) als auch für die Dispersion (vgl. S. 19 f.) ist innerhalb eines großen Konzentrationsbereiches eine Meßgenauigkeit der Brechungsindices von mindestens 0·05% erwünscht. Bei der hier angewandten und in XXIX schon ausführlich beschriebenen Meßmethode wird die erstrebte Genauigkeit dadurch erzielt, daß durch Verwendung von Interferometerkammern geeigneter Länge (50, 10 und 1 cm) Interferenzen von mindestens 100. Ordnung zur Beobachtung gelangen. Die Streifenbruchteile sind jeweils auf etwa 0·02 genau meßbar. Die ganzen Streifenzahlen werden für mehrere Wellenlängen[3]) bei der 1-cm-Kammer aus den Drehstreifen[4]), bei den längeren Kammern meist aus der anschließenden Messung derselben Lösung in der kürzeren Kammer bestimmt. Da nämlich die Streifenzahl in der einzelnen Kammer proportional ihrer Länge ist, läßt sich aus der Messung der Ordnung mit einer Kammer die Ordnung für die nächst längere mit genügender Sicherheit ermitteln. Die Kenntnis des genauen Wertes des Kammerlängenverhältnisses ist besonders bei Messungen an relativ konzentrierten Lösungen äußerst wichtig, denn an Hand seiner Konstanz bei verschiedenen Wellenlängen läßt sich nicht nur die Richtigkeit der Dispersion, sondern damit auch der Absolutwert der Refraktion für eine Wellenlänge prüfen. Das Kammerlängenverhältnis[5]) wurde deshalb bei allen Lösungen mit einer Interferenzenzahl größer als 1500 nach dem in XXIX erläuterten Verfahren ermittelt.

Bei der Auswertung der Meßreihen wird zweckmäßig so vorgegangen, daß zuerst die Ergebnisse für die mit der 1-cm-Drehkammer an verdünnten Lösungen ausgeführten Messungen berechnet werden. Hierauf werden diese auf Grund der mit der 10-cm-Kammer beobachteten Streifenbruchteile präzisiert. Bei den hier auftretenden Ordnungen von einigen hundert Streifen ist nämlich einerseits ein

[1]) Borgesius, A. H., Ann. Physik **54** (1895) 221. Dijken, D., Z. physik. Chem. **24** (1897) 81. Hallwachs, W., Wied. Ann. **47** (1892) 380. [2]) Kruis, A. und Geffcken, W., L. [3]) Vgl. Anm. 2, S. 26. [4]) Als Drehstreifen werden die während der Drehung der 1-cm-Kammer durch das Gesichtsfeld wandernden Streifen bezeichnet. Die Größe der vier verschiedenen Drehwinkel ist durch Anschläge genau definiert. Durch Multiplikation der beobachteten Drehstreifen mit den entsprechenden Kammerfaktoren lassen sich die ganzen Streifenzahlen in Nullstellung der Kammer eindeutig berechnen (Näheres bei Kruis, A. und Geffcken, W., XXVI). [5]) Die mit mehreren Salzlösungen zu verschiedenen Zeiten für die Kammerlängenverhältnisse gefundenen Werte stimmten bis auf 0·005% überein.

Irrtum in den Streifenzahlen für die verschiedenen Wellenlängen ausgeschlossen, andererseits läßt sich der Refraktions- und Dispersionsgang schon mit hinreichender Sicherheit feststellen. Mit Hilfe der übrigen Messungen werden dann diese Gänge schrittweise nach höheren und kleineren Konzentrationen hin erweitert.

Bei der Untersuchung von konzentrierten Lösungen ($C > 3$ norm.) mit der 1-cm-Kammer treten Ordnungen über 500 auf. Hier lassen sich die ganzen Streifenzahlen in Nullstellung der Kammer aus den beobachteten Drehstreifen nur dann eindeutig ermitteln, wenn die Kammerfaktoren auf mindestens 0·1% genau bekannt sind. Es sei deshalb noch kurz auf die Ermittlung dieser wichtigen Faktoren eingegangen. Die mit steigender Zahl der Drehstreifen anwachsenden Werte der Faktoren lassen sich nach Gleichung (1) in XXVI aus den geometrischen Verhältnissen der Kammer berechnen. Die Abweichung der auf optischem Weg bestimmten Kammerfaktoren von den berechneten ist, zumindest bei kleinen Zahlen an Drehstreifen, gering, wenn beim Aufkitten der Verschlußplatten eine möglichst keilfreie, mit Hilfe eines Autokollimationsfernrohres kontrollierbare Ausrichtung derselben erzielt wurde. Bei hohen Streifenzahlen, z. B. bei mehr als 60 Drehstreifen bis zum ersten Anschlag, machen sich infolge des nicht zu vermeidenden Keilfehlers der Kammern Unterschiede geltend, die bei der erwähnten Berechnung der Ordnung der Interferenzen in Nullstellung der Kammer einen Fehler von einem oder mehreren Streifen bewirken können. Hier müssen dann die aus dem Verlauf bei kleinen Gangunterschieden graphisch extrapolierten Werte auf optischem Wege präzisiert werden. Dies kann durch Berücksichtigung des bei mehreren Salzen schon festgestellten Verlaufs der Refraktion und Dispersion geschehen oder auch dadurch, daß dieselbe Lösung sowohl mit dem Interferometer als auch mit einem Pulfrich-schen Refraktometer untersucht wird. Die Genauigkeit der mit dem abgeänderten Instrument[1]) gemessenen Brechungsindices ist so groß, daß die fraglichen ganzen Streifenzahlen aus letzteren mit ausreichender Sicherheit berechnet werden können. Die Kammerfaktoren und damit die ganzen Streifenzahlen lassen sich auch noch auf folgendem Wege erhalten bzw. prüfen. Der von einigen konzentrierten Lösungen gegen Wasser erzeugte Gangunterschied wird in zwei oder eventuell mehreren Stufen dadurch ermittelt, daß die konzentrierten Lösungen zunächst gegen verdünntere mit genau bekannten Streifenzahlen und dann erst gegen Wasser gemessen werden[2]).

Als Lichtquellen dienten Geissler-Röhren, deren Linienspektren[3]) mittels eines primitiven Monochromators auf den Spalt des Kollimators abgebildet wurden, wobei mit Hilfe eines Getriebes vom Beobachtungsplatze aus auf maximale Helligkeit eingestellt werden konnte. Die *Cd*- und *Hg*-Röhren enthielten als Füllgas einige Millimeter reines Helium. Bei genügend hohem *Cd*-Dampfdruck tritt das Edelgasspektrum zugunsten der kräftigen Metallinien vollständig zurück. Je nach der Belastung kann daher die *Cd*-Lampe als Helium- oder *Cd*-Lichtquelle benutzt werden. Die mit Transformatoren betriebenen Spektralröhren sind so lichtstark, daß die Drehstreifen für die violette Helium- und *Hg*-Linie noch bequem gezählt werden können. Bei der Messung konzentrierter Lösungen wird das Auszählen

---

[1]) Kohner, H. und Geffcken, W., X. [2]) Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von A. Kruis. [3]) Wegen der Brauchbarkeit der verschiedenen Linien vgl. man XXIX.

der wandernden Streifen dadurch erleichtert, daß die Kammer durch Verwendung eines auswechselbaren Friktionsantriebes großer Übersetzung langsam und gleichmäßig gedreht werden kann.

Zur Erhöhung der Genauigkeit der Dispersionsmessungen wurde der Wasserwert der jeweiligen Kammer bei der dem „achromatischen“ Streifen entsprechenden Stellung der Kompensatortrommel abgelesen. Da hier die für die verschiedenen Wellenlängen beobachteten Trommelteile keinen Gang zeigten, sondern nur geringfügige Streuungen aufwiesen, konnte über alle Ablesungen gemittelt werden. Der Fehler am Wasserwert für die einzelne Wellenlänge betrug deshalb höchstens 0·01 Streifen. Bei der Ausmessung der Lösungen wurde der Kompensator um höchstens 30 Trommelteile gegen die Stellung verdreht, bei der bei Wasserfüllung der achromatische Sreifen auftrat. Die Temperaturschwankungen während der Messungen waren geringer als 0·01°.

Da sich bei den Brechungsindexmessungen mit der 50-cm-Kammer ein Auflösen von Luft störend auswirkte[1]), wurde für diese Messungen ein bei 25° mit Luft annähernd gesättigtes Wasser verwendet. Um bei der Ausführung der Messungen an Lösung zu sparen, ist es von Vorteil, die Kammern nach jeder Messung gründlich zu säubern und dann unter Durchblasen von staubfreier Luft zu trocknen. Von Zeit zu Zeit ist eine Reinigung der Planplatten mit Bichromatschwefelsäure notwendig, damit sich beim Einfüllen der Flüssigkeit keine Luftblasen ansetzen, die das Interferenzbild stören. Gegebenenfalls können diese mit einem Platindraht entfernt werden.

III. Die Messgenauigkeit der Äquivalentdispersion gelöster Stoffe[2]).

(Mitbearbeitet von W. GEFFCKEN.)

A. Eigene Messungen.

Die Äquivalentdispersion ist als Differenz der Refraktionswerte für die beiden Wellenlängen λ_1 und λ_2 ($\lambda_2 > \lambda_1$) definiert durch die Beziehung:

$$\mathfrak{D} = R_1 - R_2 = (\varphi_{01} - \varphi_{02})\,\Phi + \frac{1000}{C_r}[\varphi_1 - \varphi_2 - (\varphi_{01} - \varphi_{02})], \qquad (1)^{3)}$$

wobei die Indices 1 und 2 die Wellenlänge andeuten, während der Index 0 darauf hinweist, daß es sich um eine Eigenschaft des reinen Wassers handelt. Setzt man $n_1 = n_2 + \delta n$ und $n_{01} = n_{02} + \delta n_0$ und entwickelt (1) nach δ, so ist

$$\mathfrak{D} = \varphi'_{02}(\delta n_0)\left[\Phi - \frac{1000}{C_r}\right] + \frac{1000}{C_r}\varphi'_2(\delta n), \qquad (2)$$

da bei der Abschätzung der Genauigkeit von $\mathfrak{D}$ die Glieder mit $(\delta n)^2$ vernachlässigt werden können.

---

1) GIFFORD, J. W. (Proc. Roy. Soc. London (A) 78 (1906) 406) fand bei 15° für luftgesättigtes Wasser gegenüber reinem Wasser eine Abnahme des Brechungsindex um etwa $0{\cdot}0_4 5$ (vgl. dazu XXIX, S. 180, Anm. 2). 2) Wegen der Genauigkeit der in dieser Arbeit mitgeteilten Refraktionswerte sei auf die Diskussion von W. GEFFCKEN und A. KRUIS in der XXIX. Mitteilung verwiesen. 3) $\varphi = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$. Im folgenden wird die erste und zweite Ableitung von φ mit φ' und φ'' bezeichnet.

Zunächst seien die Fehler diskutiert, die den Konzentrationsgang beeinflussen können. Durch Differentiation von (2) nach den verschiedenen Parametern gewinnt man folgende Beziehungen:

$$\frac{\partial\mathfrak{D}}{\partial(\delta n_0)} = \varphi'_{02}\left(\Phi - \frac{1000}{C_v}\right). \tag{3}$$

$$\frac{\partial\mathfrak{D}}{\partial(\delta n)/\delta n} = \frac{1000}{C_v}\varphi'_2(\delta n) \approx 1000\,\varphi'_2 k, \quad \text{da} \quad (\delta n) \approx k C_v \ \text{ist}. \tag{4}$$

$$\frac{\partial\mathfrak{D}}{\partial\Phi} = \varphi'_{02}(\delta n_0). \tag{5}$$

$$\frac{\partial\mathfrak{D}}{\partial C_v/C_v} = \varphi'_{02}(\delta n_0)\left[\Phi + \frac{\partial\Phi}{\partial C_v}C_v\right] - \mathfrak{D} + 1000\left[\varphi'_2 k + (\delta n)\frac{\partial\varphi'_2}{\partial C_v}\right]. \tag{6}$$

Der durch (3) angezeigte Fehler $\Gamma\mathfrak{D}$ erreicht höchstens $0{\cdot}5 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot 10^{-8} = 0{\cdot}0_2 2$ cm³, da sich δn_0 bei Anwendung der 50-cm-Kammer noch auf etwa $4 \cdot 10^{-8}$ genau messen läßt (vgl. Wasserwert S. 19). Bei Messung einer 0·1 norm. Lösung sinkt $\Gamma\mathfrak{D}$ schon auf $0{\cdot}0_3 2$ ab. Dieser Fehler fällt also mit steigender Konzentration und wird bei Wahl der geeigneten Kammer nur wenige Einheiten der 4. Dezimale betragen.

Da die Meßgenauigkeit von δn selbst bei einer 0·01 norm. Lösung beim Arbeiten mit der 50-cm-Kammer noch größer als 0·05% ist, beträgt die dadurch mögliche Unsicherheit an $\mathfrak{D}$ nach (4) ungefähr 0·1%. Für k findet man nämlich den Wert 0·002. Der Wert von φ'_2 verringert sich mit steigender Konzentration, und zwar beträgt die für $\Gamma\mathfrak{D}$ belanglose Abnahme z. B. bei NH_4NO_3 zwischen $C_g = 0{\cdot}01$ und 12·0 etwa 0·02.

Der Einfluß des am Molvolumen möglichen Fehlers auf die Dispersion ist nach (5) $\Gamma\mathfrak{D} \approx 0{\cdot}005\,\Gamma\Phi$, aber nur im verdünnten Gebiet merklich. Bei einer 0·01 norm. Lösung, bei der $\Gamma\Phi$ höchstens 0·1 cm³ ist (vgl. Tabelle 1 in XXIII), ergibt sich für $\Gamma\mathfrak{D}$ ein Betrag von $0{\cdot}0_3 4$ cm³. Schon bei einer Lösung $C_v = 0{\cdot}1$ ist indes $\Gamma\mathfrak{D} < 0{\cdot}0_3 1$.

Der durch die Unsicherheit der Konzentrationsbestimmung[1]) bedingte Fehler nimmt nach (6) mit Annäherung der Meßfrequenz an die Absorptionsstelle zu, erreicht indes selbst bei NaJ für $\lambda = 275$ mμ[2]) höchstens $0{\cdot}0_3 2$ cm³, während er für die meisten Fälle, z. B. im sichtbaren Gebiet kleiner als $0{\cdot}0_3 1$ cm³ und deshalb belanglos ist. Insgesamt ist also die Dispersion im Vergleich zur Refraktion gegen Fehler in der Konzentration praktisch unempfindlich.

Die aus der Summe der eben diskutierten Fehler sich ergebende Fehlerfläche ist in Fig. 4 eingezeichnet. Man erkennt daraus, daß **Konzentrationsgänge der Äquivalentdispersion zwischen $C = 0{\cdot}1$ und 3 norm. von mehr als $0{\cdot}0_3 3$ cm³/C mit Sicherheit festzustellen sind.**

Von besonderer praktischer Bedeutung ist die Tatsache, daß sich bei gegebenen Streifenbruchteilen die ermittelte[3]) Ordnung der Interferenzen an Hand der Äquivalentdispersion kontrollieren läßt. Trägt man nämlich die mit verschieden langen Kammern bei mehreren Konzentrationen für $\mathfrak{D}$ und R erhaltenen Meßpunkte gegen C auf, so müssen sich innerhalb der Fehlergrenzen kontinuierliche Kurven ergeben. Berücksichtigt man diese Forderung, so läßt sich bei gegebener Fehlerfläche für $\mathfrak{D}$

1) Bei sorgfältigem Arbeiten läßt sich $\Gamma C_v/C_v$ leicht auf 1/50000 beschränken.
2) Siehe Kruis, A. und Geffcken, W., Mitt. L. 3) Vgl. S. 17 f.

1. aus der für eine Wellenlänge gemessenen Ordnung diejenige für die übrigen eindeutig bestimmen.

2. Es lassen sich die ganzen Streifenzahlen für sämtliche Wellenlängen ermitteln, wenn die Messung mit einer Kammer geeigneter Länge ausgeführt wurde.

Zu diesem Zweck schreiben wir (1) unter Vernachlässigung der Glieder mit $(\Delta n)^2$ in der Form:

$$\mathfrak{D} = (\varphi_{01} - \varphi_{02})\,\Phi + \frac{1000}{C_v}\,[\varphi'_{01}\,\Delta n_1 - \varphi'_{02}\,\Delta n_2]. \tag{7}$$

Durch Differentiation nach Δn_1 und Δn_2 erhält man:

$$\begin{aligned} \Gamma\mathfrak{D} &= \frac{1000}{C_v}\left\{\varphi'_{02}\,\Gamma(\Delta n_1 - \Delta n_2) + \frac{\varphi''_{02}}{2}\,(\delta n_0)\,\Gamma(\Delta n_1)\right\} \\ &= \frac{1000}{a\,C_v}\left\{\varphi'_{02}\,(\lambda_1 q_1 - \lambda_2 q_2) + \frac{\varphi''_{02}}{2}\,(\delta n_0)\,\lambda_1 q_1\right\}, \end{aligned} \tag{8}$$

wobei a die Kammerlänge und q_1 bzw. q_2 die Fehler an den ganzen Streifen bedeuten.

Ad. 1. Irrte man sich z. B. in der Ordnung für $\lambda_{He_{gr}}$ um 1, während die für λ_{D_3} bestimmte ganze Streifenzahl fehlerfrei ist, so ist $q_1 = 1$, $q_2 = 0$, und es ergeben sich für verschiedene Konzentrationen folgende Werte für $\Gamma\mathfrak{D}$

	1-cm-Kammer	10-cm-Kammer	50-cm-Kammer
$C_v = 0{\cdot}01$	2·8 cm³	0·28 cm³	0·05₆ cm³
$C_v = 1{\cdot}0$	0·028 „	0·0028 „	0·0005₆ „

Die Dispersion läßt sich aber auf etwa $0{\cdot}0_35$ cm³ genau ermitteln, so daß also selbst bei den konzentriertesten Lösungen aus der z. B. für die D_3-Linie gemessenen Ordnung die ganzen Streifenzahlen für die übrigen Wellenlängen richtig erhalten werden können.

Ad. 2. Ist die Ordnung für die Bezugswellenlänge λ_2 falsch bestimmt, so kann der Fall eintreten[1]), daß diejenige für die übrigen Wellenlängen um die gleiche Zahl ganzer Streifen (höchstens 3) falsch ist. Gleichung (8) lautet dann:

$$\Gamma\mathfrak{D} = \frac{1000\,q}{C_v\,a}\left\{\varphi'_{02}(\lambda_1 - \lambda_2) + \frac{\varphi''_{02}}{2}\,(\delta n_0)\,\lambda_1\right\}. \tag{8a}$$

In der folgenden Tabelle sind die nach dieser Formel ermittelten Höchstkonzentrationen angegeben, für die bei gegebenem $\Gamma\mathfrak{D}$ und verschiedener Kammerlänge q gerade $= 1$ wird, d. h. von diesen Konzentrationen aufwärts lassen sich die Streifenzahlen für die verschiedenen Wellenlängen aus dem Verlauf der Dispersion allein

Tabelle 1. Maximal zulässige Konzentrationen C_v für verschiedene Kammerlängen.

$\lambda_2 = 667$ mμ	Kammerlänge	1 cm		10 cm		50 cm
λ_1	$\Gamma\mathfrak{D} =$	$0{\cdot}0_21$	$0{\cdot}0_35$	$0{\cdot}0_21$	$0{\cdot}0_35$	$0{\cdot}0_21$
587	$C_v <$	5	10	0·5	1·0	0·1
447	$C_v <$	12	24	1·2	2·4	0·2

[1]) Z. B. bei der Eichung einer neuen Kammer mit Hilfe einer schon untersuchten Lösung.

nicht mehr festlegen[1]). Aus der Tabelle ersieht man auch, daß eine kleinere Wellenlänge für die Beurteilung der Richtigkeit der ganzen Streifenzahlen günstiger ist.

Die im folgenden untersuchten Fehler können nur den Absolutwert der Äquivalentdispersion beeinflussen. Zur Beurteilung des Einflusses von Verunreinigungen auf die Dispersion greifen wir auf Gleichung (5) in IX zurück. Bedeutet R die Äquivalentrefraktion der untersuchten Substanz, R' die ihrer Verunreinigung und p den Gewichtsprozentgehalt an Verunreinigung, so beträgt die Veränderung des Absolutwertes der Refraktion:

$$\Gamma R = p\,(AR'/A' - R) \cdot 10^{-2}.$$

Demnach ergibt sich für den relativen Fehler an der Dispersion

$$\Gamma \mathfrak{D}/\mathfrak{D} = p\,(A\mathfrak{D}'/A'\mathfrak{D} - 1) \cdot 10^{-2}. \tag{9}$$

Infolge der geringen Unterschiede in den Dispersionen der Kationen äußert sich hier nur ein Einfluß der Anionen. Für die hier untersuchten Salze ist auch dieser Fehler unmerklich klein, da ihre maximale Verunreinigung etwa 0·01% beträgt (vgl. XLVII).

Ebenso geht ein Fehler in der Kammerlänge a nur in den Absolutwert der Dispersion ein. Man findet nämlich nach (4)

$$\Gamma \mathfrak{D} = (1000/C_v)\,\varphi_2'(\delta n)\,\Gamma a/a \sim 1000 \cdot 0{\cdot}5 \cdot 0{\cdot}002\,\Gamma a/a = \Gamma a/a. \tag{10}$$

$\Gamma a/a$ dürfte für die verwendeten Kammern höchstens 1‰ sein[2]).

Ein systematischer Fehler an der Dispersion des reinen Wassers verursacht ebenfalls einen konzentrationsunabhängigen Fehler an der Dispersion. Da n_{01} als fehlerfrei angenommen werden darf, erhält man durch Differenzieren von (7) nach n_{02}:

$$\Gamma \mathfrak{D} = \left[\varphi_{02}'\,\Phi + \frac{1000}{C_r}\,\varphi_{02}''\,\Delta n_2\right]\Gamma(\Delta n_{02}). \tag{11}$$

Nimmt man einen relativen Fehler von Δn_{02} zu $0{\cdot}0_4 3$ an, was der Größe der Schwankungen früherer Wasserdispersionsmessungen (vgl. Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN) entspricht, so ergibt sich ein absoluter Fehler $\Gamma \mathfrak{D} = (0{\cdot}56\,\Phi + 1{\cdot}8) \cdot 3 \cdot 10^{-5}$, der besonders bei Elektrolyten mit großem Φ merklich ist. Da nun die Größe der Schwankungen der Wasserdispersion noch keine Sicherheit für den tatsächlichen Fehler bietet, war es notwendig, die Daten des Wassers nachzuprüfen.

B. Messungen früherer Autoren im Sichtbaren[3]).

Im hiesigen Institut wurde eine große Anzahl von Refraktionsmessungen für verschiedene Wellenlängen mit dem PULFRICHschen Refraktometer ausgeführt. Der Fehler an den nur im Sichtbaren gemessenen δn-Werten, z. B. für He_r und He_v,

[1]) Die Zuverlässigkeit der für Lösungen unterhalb dieser Höchstkonzentrationen mit der 1-cm-Drehkammer ermittelten Streifenzahlen läßt sich auch dadurch prüfen, daß die Auftragung der Kammerfaktoren gegen die Zahl der beobachteten Drehstreifen (vgl. S. 18) kontinuierliche Kurven liefern muß. [2]) In einer späteren Arbeit wird gezeigt werden, daß der Keilfehler der benutzten Kammern keine Konzentrationsgänge der Dispersion vortäuschen kann, was sich auch experimentell durch Verwendung mehrerer Kammern nachweisen läßt. Der Keilfehler der verwendeten Kammern war etwa $2 \cdot 10^{-4}$, die Abweichung von der Parallelität betrug also 0·01 mm bei einer Breite der Kammer von 45 mm. [3]) Wegen der bis jetzt vorliegenden Messungen im U.V. vgl. Mittlg. L.

erreicht aber häufig mehrere Einheiten der 5. Dezimale, so daß deren Genauigkeit im allgemeinen nur einige Prozente beträgt. Die Äquivalentdispersionen sind deshalb höchstens auf 0·01 cm³ zuverlässig[1]). Es dürften daher nur die bei einigen wenigen, leichtlöslichen Substanzen mit einer im nahen U.V. gelegenen starken Absorption, z. B. die von Z. SHIBATA und P. HÖLEMANN (XX) an $NaBr$ und KJ und die von R. LÜHDEMANN (XLIII) an HNO_3 beobachteten Dispersionsgänge (mit negativem $\Delta\mathfrak{D}/\Delta C$) außerhalb der Fehlergrenze liegen. Alle übrigen mit dem üblichen PULFRICHschen Refraktometer ausgeführten Dispersionsmessungen sind für die Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit der Dispersion im Gegensatz zu der der Refraktion ungeeignet. Ebenso unbrauchbar sind die Dispersionsmessungen von A. H. BORGESIUS, D. DIJKEN und W. HALLWACHS[2]).

IV. Die Ergebnisse der Brechungsindexmessungen.

1. An Wasser[3]).

Um zuverlässige Zahlenwerte der Äquivalentdispersion der untersuchten Elektrolyte zu erlangen, war eine Nachprüfung der Dispersion des Wassers wünschenswert. Die zu diesem Zwecke mit Hilfe der 1-cm-Drehkammer vorgenommene Messung der Brechungsindices von Wasser bei 25·00° und verschiedenen Wellenlängen des sichtbaren Gebietes führte zu den der Tabelle 2 zu entnehmenden Werten. Die beiden ersten Spalten verzeichnen die den LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen entnommenen Wellenlängen bei 15°, deren in den späteren Tabellen benutzte, abgekürzte Bezeichnungen, sowie die zugehörigen Werte für ν^2. In der nächsten Vertikalreihe sind die als Mittelwerte aus sieben Meßreihen gefundenen absoluten Brechungsindices angegeben[4]). Die maximale Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert

---

[1]) Nach (4) ist $\Gamma\mathfrak{D} = 5 \cdot 10^2/C_v \cdot \Gamma(\delta n)$. Vgl. auch KOHNER, H., IX, S. 440.

[2]) Wegen der Zuverlässigkeit der Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion nach den Messungen dieser Autoren sei auf KOHNER, H., IX und GEFFCKEN, W. und KRUIS, A., XXIX verwiesen.

[3]) Eine ausführliche Beschreibung der angewandten Meßmethodik erfolgt in einer gesonderten Arbeit gemeinsam mit W. GEFFCKEN.

[4]) Für die Differenzen der Brechungsindices für die Wellenlängen $Hg_{g\,\mathrm{I}}$, $Hg_{g\,\mathrm{II}}$, Hg_{gr} einerseits und Hg_r andererseits bei 24·87° erhielt unlängst O. JASSE (C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 163) die Werte $0{\cdot}00689_3$, $0{\cdot}00682_3$ und $0{\cdot}00574_1$, während sich aus den eigenen Messungen die Zahlen $0{\cdot}00691_7$, $0{\cdot}00685_5$ und $0{\cdot}00576_1$ ergeben. Der Unterschied überschreitet unsere eigenen Meßfehler. Um sicher entscheiden zu können, ob die zur Berechnung der Ordnung unserer Interferenzen benutzten Literaturwerte, insbesondere die mit einem verbesserten PULFRICHschen Refraktometer im hiesigen Institut erzielten Werte von G. PESCE (unveröffentlicht, vgl. HÖLEMANN, P., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 364) nicht einen systematischen Fehler aufweisen, werden zur Zeit Brechungsindexmessungen mit einer 1-mm-Kammer ausgeführt.

betrug 0·0$_5$3 [1]). Die mit diesen $n_{0\,\mathrm{Vak}}$-Werten berechneten Koeffizienten der ersten zwei Glieder der in eine TAYLORsche Reihe entwickelten Funktion [2]) $\frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}$ (XI, (11)) sind in den folgenden Spalten zusammengestellt.

Tabelle 2. Die Konstanten der Refraktionsformel.

λ_{Luft} in mμ		$\nu^2 \cdot 10^{-28}$	$n_{0\,25{\cdot}00^\circ}$ f. Vak.	$\varphi_0 = \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}$	$\varphi_0' = \frac{6\,n_0}{(n_0^2+2)^2}$
He_r	667·814$_9$	20·169$_3$	1·33074$_4$	0·204429$_7$	0·561513$_8$
H_α	656·27$_9$ [3])	20·884$_6$	1·33102$_3$	0·204586$_3$	0·561410$_4$
Cd_r	643·8469$_6$	21·698$_9$	1·33133$_2$	0·204759$_8$	0·561295$_8$
D_3	587·56$_2$	26·055$_2$	1·33291$_3$	0·205646$_7$	0·560709$_6$
$Hg_{g\,\mathrm{I}}$	579·06$_6$	26·825$_4$	1·33319$_7$	0·205805$_9$	0·560604$_2$
$Hg_{g\,\mathrm{II}}$	576·96$_0$	27·021$_5$	1·33325$_9$	0·205840$_4$	0·560581$_4$
Hg_{gr}	546·07$_3$	30·164$_7$	1·33435$_3$	0·206453$_7$	0·560175$_3$
Cd_{gr}	508·582$_2$	34·775$_9$	1·33591$_7$	0·207329$_4$	0·559594$_9$
He_{gr}	501·567$_5$	35·755$_4$	1·33624$_5$	0·207512$_9$	0·559473$_1$
H_β	486·132$_7$	38·061$_9$	1·33701$_9$	0·207945$_8$	0·559185$_7$
$Cd_{bl\,\mathrm{I}}$	479·99$_1$	39·042$_1$	1·33734$_6$	0·208128$_4$	0·559064$_5$
He_{bl}	471·314$_3$	40·492$_8$	1·33782$_7$	0·208397$_5$	0·558885$_7$
$Cd_{bl\,\mathrm{II}}$	467·81$_5$	41·100$_9$	1·33803$_3$	0·208512$_4$	0·558809$_3$
He_v	447·147$_9$	44·987$_9$	1·33932$_1$	0·209232$_1$	0·558330$_7$
Hg_v	435·83$_4$	47·353$_9$	1·34011$_4$	0·209674$_7$	0·558036$_0$

2. An Lösungen von $NaCl$, KCl, $SrCl_2$, NH_4NO_3 und Na_2SO_4 bei 25·00° [4]).

Die Ergebnisse der gemeinsam mit W. GEFFCKEN an Lösungen von KCl mit der 10-cm-Kammer durchgeführten ersten Meßreihen stimmten in ihren Absolutwerten nicht ganz mit den nach einer verbesserten Justierung [5]) der Kammer gefundenen Werten überein [6]). Da aber die relative Genauigkeit dieser Messungen die der später erzielten Resultate erreicht, seien auch jene in Tabelle 3a wiedergegeben. Durch eine entsprechende, rechnerische Korrektur der Kammerlänge wurden die Absolutwerte an die genaueren Messungen der Tabelle 3b angeglichen. In letzterer sind die Messungen an Lösungen von $NaCl$, KCl, $SrCl_2$, NH_4NO_3 und Na_2SO_4 für ver-

[1]) Der Absolutwert von n_0 ist nur mit einer Genauigkeit von 0·0$_4$3 anzugeben, da er aus Messungen mit dem PULFRICHschen Refraktometer abgeleitet ist. [2]) Zur Berechnung der Äquivalentrefraktion bis 1 norm. ausreichend. Vgl. XXIX, S. 183. [3]) Mittelwert der gleich intensiven Linien bei 656·28$_5$ und 656·27$_3$ mμ. [4]) Die an Lösungen von Na_2CO_3, $Ca(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, HJO_3 und Rohrzucker gewonnenen Ergebnisse werden in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden. [5]) Näheres über den Einfluß der Justierung auf die wirksame Kammerlänge in einer späteren Mitteilung. [6]) Vgl. XXIX, S. 183 bzw. S. 188, Anm. 4.

Tabelle 3. Ergebnisse der Messungen.

a) Ältere interferometrische Messungen an KCl-Lösungen bei 25·00° C (D_3-Linie).

C_v	$\sqrt{C_v}$	C_g	Φ[1]	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R [cm³]
1. Meßreihe.						
$0{\cdot}44757_0$	$0{,}669_0$	$0{\cdot}45460_9$	$28{\cdot}13_3$	$748{\cdot}7_4$	$4{\cdot}4191_5$	$11{\cdot}313_7$
$0{\cdot}25478_5$	$0{\cdot}504_7$	$0{\cdot}25735_5$	$27{\cdot}79_3$	$431{\cdot}0_4$	$2{\cdot}5440_5$	$11{\cdot}309_5$
$0{\cdot}19124_2$	$0{\cdot}437_0$	$0{\cdot}19282_3$	$27{\cdot}65_4$	$325{\cdot}0_0$	$1{\cdot}918_2$	$11{\cdot}307_4$
$0{\cdot}02644_3$	$0{\cdot}162_6$	$0{\cdot}02654_0$	$27{\cdot}10_9$	$45{\cdot}7_2$	$0{\cdot}269_8$	$11{\cdot}29_6$
2. Meßreihe.						
$0{\cdot}43859_4$	$0{\cdot}662_0$	$0{\cdot}44537_5$	$28{\cdot}11_9$	$734{\cdot}7_0$	$4{\cdot}336_3$	$11{\cdot}318_3$
$0{\cdot}31532_9$	$0{\cdot}560_2$	$0{\cdot}31906_3$	$27{\cdot}90_6$	$531{\cdot}4_1$	$3{\cdot}136_4$	$11{\cdot}310_2$
$0{\cdot}20952_8$	$0{\cdot}457_6$	$0{\cdot}21137_0$	$27{\cdot}69_5$	$355{\cdot}6_3$	$2{\cdot}099_0$	$11{\cdot}308_5$
$0{\cdot}17396_3$	$0{\cdot}417_1$	$0{\cdot}17531_6$	$27{\cdot}61_4$	$296{\cdot}0_6$	$1{\cdot}747_4$	$11{\cdot}307_6$
$0{\cdot}10880_5$	$0{\cdot}329_0$	$0{\cdot}10945_1$	$27{\cdot}43_7$	$186{\cdot}2_1$	$1{\cdot}099_0$	$11{\cdot}304_0$
$0{\cdot}09454_5$	$0{\cdot}307_5$	$0{\cdot}09506_9$	$27{\cdot}39_4$	$161{\cdot}9_7$	$0{\cdot}956_0$	$11{\cdot}301_2$
$0{\cdot}06835_0$	$0{\cdot}261_5$	$0{\cdot}06867_9$	$27{\cdot}30_3$	$117{\cdot}5_0$	$0{\cdot}693_5$	$11{\cdot}30_3$
$0{\cdot}06467_1$	$0{\cdot}254_0$	$0{\cdot}06497_6$	$27{\cdot}29_0$	$111{\cdot}2_1$	$0{\cdot}656_4$	$11{\cdot}30_2$
$0{\cdot}06437_6$	$0{\cdot}254_0$	$0{\cdot}06467_9$	$27{\cdot}28_9$	$110{\cdot}7_3$	$0{\cdot}653_5$	$11{\cdot}30_3$
$0{\cdot}02809_9$	$0{\cdot}168_0$	$0{\cdot}02820_3$	$27{\cdot}12_0$	$48{\cdot}5_7$	$0{\cdot}286_7$	$11{\cdot}29_7$
$0{\cdot}02199_8$	$0{\cdot}152_0$	$0{\cdot}02207_6$	$27{\cdot}08_8$	$38{\cdot}0_9$	$0{\cdot}224_8$	$11{\cdot}30_0$
$0{\cdot}01230_0$	$0{\cdot}111_0$	$0{\cdot}01234_0$	$27{\cdot}00_9$	$21{\cdot}4_0$	$0{\cdot}126_3$	$11{\cdot}31_2$
$0{\cdot}01225_6$	$0{\cdot}110_0$	$0{\cdot}01229_6$	$27{\cdot}00_7$	$21{\cdot}3_3$	$0{\cdot}125_9$	$11{\cdot}31_3$
$0{\cdot}01025_2$	$0{\cdot}101_5$	$0{\cdot}01028_5$	$26{\cdot}99_0$	$17{\cdot}7_8$	$0{\cdot}104_9$	$11{\cdot}29_0$
$0{\cdot}0075_7$	$0{\cdot}08_7$	$0{\cdot}0075_9$	$26{\cdot}96_2$	$13{\cdot}16_8$	$0{\cdot}077_7$	$11{\cdot}3_0$

b) Neuere interferometrische Refraktionsmessungen im Sichtbaren bei 25·00° C.

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R [cm³]	$\mathfrak{D}$ [cm³]
KCl. $A = 74{\cdot}56_0$.					
$C_g = 0{\cdot}00936_9$	He_r	$70{\cdot}9_6$	$0{\cdot}0947_4$	$11{\cdot}212_0$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}00933_9$	D_3	$81{\cdot}45_7$	$0{\cdot}0957_1$	$11{\cdot}294_2$	$0{\cdot}082_2$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}0966_4$	He_{gr}	$97{\cdot}18_5$	$0{\cdot}0974_7$	$11{\cdot}437_8$	$0{\cdot}225_8$
$\Phi = 26{\cdot}98_1$	He_{bl}	$104{\cdot}4_2$	$0{\cdot}0984_0$	$11{\cdot}511_8$	$0{\cdot}299_8$
50-cm-Kammer	He_v	$111{\cdot}04_5$	$0{\cdot}0992_8$	$11{\cdot}580_9$	$0{\cdot}368_9$

[1]) Interpoliert nach Fig. 2 der vorhergehenden Mitteilung.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	$R\,[\mathrm{cm}^3]$	$\mathfrak{D}\,[\mathrm{cm}^3]$
$C_g = 0{\cdot}01435_4$	He_r	$108{\cdot}23_4$	$0{\cdot}1449_3$	$11{\cdot}212_6$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}01430_6$	H_α	$110{\cdot}2_7$	$0{\cdot}1451_1$	$11{\cdot}222_7$	$0{\cdot}010_1$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}119_6$	Cd_r	$112{\cdot}55_4$	$0{\cdot}1453_1$	$11{\cdot}234_1$	$0{\cdot}021_5$
$\Phi = 27{\cdot}02_5$	D_3	$124{\cdot}26_5$	$0{\cdot}1464_0$	$11{\cdot}294_9$	$0{\cdot}082_3$
	Hg_{gr}	$134{\cdot}78_5$	$0{\cdot}1475_8$	$11{\cdot}357_6$	$0{\cdot}145_0$
	Cd_{gr}	$145{\cdot}99_3$	$0{\cdot}1488_8$	$11{\cdot}426_0$	$0{\cdot}213_4$
	He_{gr}	$148{\cdot}29_5$	$0{\cdot}1491_4$	$11{\cdot}439_9$	$0{\cdot}227_3$
	$Cd_{bl\,I}$	$156{\cdot}00_3$	$0{\cdot}1501_4$	$11{\cdot}491_4$	$0{\cdot}278_8$
	He_{bl}	$159{\cdot}31_3$	$0{\cdot}1505_6$	$11{\cdot}513_0$	$0{\cdot}300_4$
	$Cd_{bl\,II}$	$160{\cdot}7_5$	$0{\cdot}1507_9$	$11{\cdot}524_3$	$0{\cdot}311_7$
	He_v	$169{\cdot}4_6$	$0{\cdot}1519_4$	$11{\cdot}583_5$	$0{\cdot}370_9$
50-cm-Kammer	Hg_v	$174{\cdot}7_6$	$0{\cdot}1527_2$	$11{\cdot}623_0$	$0{\cdot}410_4$
$C_g = 0{\cdot}03771_0$	He_r	$282{\cdot}79_3$	$0{\cdot}3786_7$	$11{\cdot}214_6$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}03754_6$	Cd_r	$294{\cdot}07_7$	$0{\cdot}3796_5$	$11{\cdot}235_9$	$0{\cdot}021_3$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}193_8$	D_3	$324{\cdot}6_9$	$0{\cdot}3825_3$	$11{\cdot}297_1$	$0{\cdot}082_5$
$\Phi = 27{\cdot}17_0$	Hg_{gr}	$352{\cdot}03_7$	$0{\cdot}3854_6$	$11{\cdot}357_2$	$0{\cdot}142_7$
	Cd_{gr}	$381{\cdot}37_8$	$0{\cdot}3889_2$	$11{\cdot}426_8$	$0{\cdot}212_0$
	He_{gr}	$387{\cdot}45_5$	$0{\cdot}3896_6$	$11{\cdot}441_4$	$0{\cdot}226_8$
	$Cd_{bl\,I}$	$407{\cdot}5_0$	$0{\cdot}3921_9$	$11{\cdot}491_6$	$0{\cdot}277_0$
	He_{bl}	$416{\cdot}22_3$	$0{\cdot}3933_5$	11.514_2	$0{\cdot}299_6$
	$Cd_{bl\,II}$	$419{\cdot}86_7$	$0{\cdot}3938_5$	$11{\cdot}523_9$	$0{\cdot}309_3$
	He_v	$442{\cdot}7_6$	$0{\cdot}3969_7$	$11{\cdot}584_9$	$0{\cdot}370_3$
50-cm-Kammer	Hg_v	$456{\cdot}62_3$	$0{\cdot}3990_4$	$11{\cdot}624_6$	$0{\cdot}410_0$
$C_g = 0{\cdot}14577_6$	$He_r \oplus$ [1]	$214{\cdot}76_8$	$1{\cdot}442_7$	$11{\cdot}223_2$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}14477_0$	H_α	$218{\cdot}79_1$	$1{\cdot}444_4$	$11{\cdot}232_8$	$0{\cdot}009_6$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}380_5$	$D_3 \oplus$	$246{\cdot}60_4$	$1{\cdot}457_5$	$11{\cdot}305_9$	$0{\cdot}082_7$
$\Phi = 27{\cdot}54_0$	$He_{gr} \oplus$	$294{\cdot}2_4$	$1{\cdot}484_5$	$11{\cdot}449_2$	$0{\cdot}226_0$
10-cm-Kammer	$He_v \oplus$	$336{\cdot}3_2$	$1{\cdot}512_7$	$11{\cdot}593_5$	$0{\cdot}370_3$
$C_g = 0{\cdot}54591_0$	$He_r \triangle$ [2]	$77{\cdot}9_9$	$5{\cdot}217_6$	$11{\cdot}234_5$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}53606_3$	$H_\alpha \triangle$	$79{\cdot}45_7$	$5{\cdot}223_8$	$11{\cdot}244_2$	$0{\cdot}009_7$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}732_2$	$D_3 \triangle$	$89{\cdot}55_6$	$5{\cdot}271_2$	$11{\cdot}316_8$	$0{\cdot}082_3$
$\Phi = 28{\cdot}26_6$	$He_{gr} \triangle$	$106{\cdot}8_8$	$5{\cdot}370_2$	$11{\cdot}460_3$	$0{\cdot}225_8$
	$H_\beta \triangle$	$110{\cdot}8_2$	$5{\cdot}396_8$	$11{\cdot}497_3$	$0{\cdot}262_8$
	He_{bl}	$114{\cdot}8_5$	$5{\cdot}422_6$	$11{\cdot}533_9$	$0{\cdot}299_4$
1-cm-Kammer	$He_v \triangle$	$122{\cdot}1_7$	$5{\cdot}472_4$	$11{\cdot}603_6$	$0{\cdot}369_1$

[1]) Für die im folgenden mit $\oplus$ bezeichneten Wellenlängen wurden die ganzen Zahlen von Q aus der mit der 1-cm-Küvette gemessenen Streifenzahl mit Hilfe des Längenverhältnisses der Kammern berechnet. Für die übrigen Wellenlängen wurden die ganzen Streifenzahlen aus dem Verlauf der Äquivalentdispersion in Abhängigkeit von ν^2 unter Benutzung des von P. Wulff (XXV) angegebenen reziproken Darstellungsverfahrens interpoliert. Die Streifenbruchteile wurden mit der 10-cm-Kammer bestimmt. [2]) Für die mit $\triangle$ bezeichneten Messungen wurden die ganzen Zahlen von Q aus der Zahl der Drehstreifen bestimmt. Für die übrigen wurden sie durch Interpolation der $1/R_\lambda - \nu^2$-Kurven ermittelt.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R [cm³]	$\mathfrak{D}$ [cm³]
$C_g = 0{\cdot}89225_1$					
$C_v = 0{\cdot}86748_4$					
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}931_4$	D_3 △	$142{\cdot}7_3$	$8{\cdot}399_8$	$11{\cdot}317_3$	—
$\Phi = 28{\cdot}70_5$					
1-cm-Kammer					
$C_g = 2{\cdot}34337_5$	He_r △	$298{\cdot}7_1$	$19{\cdot}98_3$	$11{\cdot}225_9$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 2{\cdot}18372_7$			$(19{\cdot}9_5)$ [1]		
$\sqrt{C_v} = 1{\cdot}477_7$	D_3 △	$343{\cdot}0_6$	$20{\cdot}19_2$	$11{\cdot}308_9$	$0{\cdot}082_1$
$\Phi = 29{\cdot}94_4$			$(20{\cdot}1_7)$		
	He_{gr} △	$409{\cdot}6_4$	$20{\cdot}58_2$	$11{\cdot}451_0$	$0{\cdot}225_1$
			$(20{\cdot}5_8)$		
	He_v △	$468{\cdot}4_4$	$20{\cdot}98_3$	$11{\cdot}592_7$	$0{\cdot}366_8$
1-cm-Kammer			$(21{\cdot}0_0)$		
		NaCl. $A = 58{\cdot}45_4$.			
$C_g = 0{\cdot}01610_2$	He_r	$24{\cdot}29_1$	$0{\cdot}1631_7$	$9{\cdot}151_9$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}01605_0$	H_α	$24{\cdot}75_1$	$0{\cdot}1633_9$	$9{\cdot}161_2$	$0{\cdot}009_3$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}126_7$	D_3	$27{\cdot}91_0$	$0{\cdot}1649_6$	$9{\cdot}229_6$	$0{\cdot}077_7$
$\Phi = 16{\cdot}84_5$	He_{gr}	$33{\cdot}33_0$	$0{\cdot}1681_6$	$9{\cdot}357_0$	$0{\cdot}205_1$
	H_β	$34{\cdot}59_3$	$0{\cdot}1691_6$	$9{\cdot}396_2$	$0{\cdot}244_3$
	He_{bl}	$35{\cdot}84_2$	$0{\cdot}1699_3$	$9{\cdot}427_4$	$0{\cdot}275_5$
10-cm-Kammer	He_v	$38{\cdot}13_6$	$0{\cdot}1715_3$	$9{\cdot}491_4$	$0{\cdot}339_5$
$C_g = 0{\cdot}01774_3$	He_r	$134{\cdot}34_4$	$0{\cdot}1798_9$	$9{\cdot}157_1$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}01768_6$	H_α	$136{\cdot}8_8$	$0{\cdot}1801_2$	$9{\cdot}166_0$	$0{\cdot}008_9$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}133_0$	Cd_r	$139{\cdot}7_2$	$0{\cdot}1803_8$	$9{\cdot}176_0$	$0{\cdot}018_9$
$\Phi = 16{\cdot}85_7$	D_3	$154{\cdot}38_3$	$0{\cdot}1818_8$	$9{\cdot}232_6$	$0{\cdot}075_5$
	Hg_{gr}	$167{\cdot}4_8$	$0{\cdot}1833_8$	$9{\cdot}288_2$	$0{\cdot}131_1$
	Cd_{gr}	$181{\cdot}51_7$	$0{\cdot}1851_1$	$9{\cdot}351_5$	$0{\cdot}194_4$
	He_{gr}	$184{\cdot}4_5$	$0{\cdot}1855_2$	$9{\cdot}366_6$	$0{\cdot}209_5$
	$Cd_{bl\,I}$	$194{\cdot}0_6$	$0{\cdot}1867_7$	$9{\cdot}412_0$	$0{\cdot}254_9$
	He_{bl}	$198{\cdot}2_0$	$0{\cdot}1873_1$	$9{\cdot}431_7$	$0{\cdot}274_6$
	$Cd_{bl\,II}$	$199{\cdot}9_9$	$0{\cdot}1876_0$	$9{\cdot}442_0$	$0{\cdot}284_9$
	He_v	$211{\cdot}0_2$	$0{\cdot}1892_0$	$9{\cdot}499_6$	$0{\cdot}342_5$
50-cm-Kammer	Hg_v	$217{\cdot}6_9$	$0{\cdot}1901_4$	$9{\cdot}534_3$	$0{\cdot}377_2$
$C_g = 0{\cdot}05773_8$	He_r ⊕	$86{\cdot}48_0$	$0{\cdot}5809_4$	$9{\cdot}158_3$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}05751_2$	H_α	$88{\cdot}11_3$	$0{\cdot}5816_9$	$9{\cdot}167_2$	$0{\cdot}008_9$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}2398_2$	D_3 ⊕	$99{\cdot}37_8$	$0{\cdot}5873_6$	$9{\cdot}233_5$	$0{\cdot}075_2$
$\Phi = 17{\cdot}05_9$	He_{gr} ⊕	$118{\cdot}72_6$	$0{\cdot}5990_2$	$9{\cdot}366_0$	$0{\cdot}207_7$
	H_β	$123{\cdot}1_0$	$0{\cdot}6019_7$	$9{\cdot}499_1$	$0{\cdot}240_8$
	He_{bl}	$127{\cdot}6_0$	$0{\cdot}6049_7$	$9{\cdot}432_8$	$0{\cdot}274_5$
10-cm-Kammer	He_v ⊕	$135{\cdot}8_3$	$0{\cdot}6109_6$	$9{\cdot}499_3$	$0{\cdot}341_0$

[1] Die eingeklammerten Δn-Werte wurden mit dem PULFRICHschen Refraktometer (vgl. H. KOHNER und W. GEFFCKEN, X) gemessen.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R [cm³]	$\mathfrak{D}$ [cm³]
$C_g = 0{\cdot}09627_0$	He_r	$143{\cdot}42_5$	$0{\cdot}963_5$	$9{\cdot}158_0$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}09583_0$	D_3	$164{\cdot}8_5$	$0{\cdot}974_3$	$9{\cdot}234_3$	$0{\cdot}076_3$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}309_7$	He_{gr}	$196{\cdot}9_3$	$0{\cdot}993_6$	$9{\cdot}366_1$	$0{\cdot}208_1$
$\Phi = 17{\cdot}19_1$	He_v	$225{\cdot}29_5$	$1{\cdot}013_4$	$9{\cdot}499_1$	$0{\cdot}341_1$
10-cm-Kammer					
$C_g = 0{\cdot}11804_6$	He_r	$175{\cdot}43_7$	$1{\cdot}178_5$	$9{\cdot}158_9$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}11746_2$	H_α	$178{\cdot}74_6$	$1{\cdot}180_0$	$9{\cdot}167_6$	$0{\cdot}008_7$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}342_7$	D_3	$201{\cdot}6_3$	$1{\cdot}191_7$	$9{\cdot}234_7$	$0{\cdot}075_8$
$\Phi = 17{\cdot}25_4$	He_{gr}	$240{\cdot}8_8$	$1{\cdot}215_3$	$9{\cdot}366_7$	$0{\cdot}207_8$
	H_β	$249{\cdot}7_5$	$1{\cdot}221_3$	$9{\cdot}399_6$	$0{\cdot}240_7$
10-cm-Kammer	He_v	$275{\cdot}5_8$	$1{\cdot}239_6$	$9{\cdot}499_6$	$0{\cdot}340_7$
$C_g = 0{\cdot}15639_0$					
$C_v = 0{\cdot}15551_1$					
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}394_4$	D_3	$266{\cdot}1_2$	$1{\cdot}572_9$	$9{\cdot}236_6$	—
$\Phi = 17{\cdot}35_2$					
10-cm-Kammer					
$C_g = 0{\cdot}19349_8$	He_r	$285{\cdot}4_9$	$1{\cdot}917_8$	$9{\cdot}161_2$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}19228_4$	H_α	$290{\cdot}8_9$	$1{\cdot}920_3$	$9{\cdot}170_3$	$0{\cdot}009_1$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}438_5$	D_3	$328{\cdot}1_1$	$1{\cdot}939_2$	$9{\cdot}236_9$	$0{\cdot}075_7$
$\Phi = 17{\cdot}43_5$	He_{gr}	$392{\cdot}0_3$	$1{\cdot}977_9$	$9{\cdot}369_2$	$0{\cdot}208_0$
	H_β	$406{\cdot}4_4$	$1{\cdot}987_5$	$9{\cdot}401_9$	$0{\cdot}240_7$
10-cm-Kammer	He_v	$448{\cdot}5_2$	$2{\cdot}017_4$	$9{\cdot}502_0$	$0{\cdot}340_8$
$C_g = 0{\cdot}28390_5$					
$C_v = 0{\cdot}28166_9$					
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}530_7$	D_3	$478{\cdot}0_5$	$2{\cdot}825_5$	$9{\cdot}240_7$	—
$\Phi = 17{\cdot}61_0$					
10-cm-Kammer					
$C_g = 0{\cdot}35092_2$	He_r ⊕	$511{\cdot}6_0$	$3{\cdot}436_7$	$9{\cdot}165_9$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}34773_8$	H_α	$521{\cdot}2_5$	$3{\cdot}441_1$	$9{\cdot}174_7$	$0{\cdot}008_8$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}589_7$	D_3 ⊕	$587{\cdot}9_7$	$3{\cdot}475_2$	$9{\cdot}241_3$	$0{\cdot}075_4$
$\Phi = 17{\cdot}72_1$	He_{gr} ⊕	$702{\cdot}5_3$	$3{\cdot}544_5$	$9{\cdot}373_4$	$0{\cdot}207_5$
	H_β	$728{\cdot}3_8$	$3{\cdot}561_8$	$9{\cdot}405_9$	$0{\cdot}240_0$
	He_{bl}	$755{\cdot}1_2$	$3{\cdot}580_1$	$9{\cdot}440_2$	$0{\cdot}274_3$
10-cm-Kammer	He_v ⊕	$803{\cdot}8_3$	$3{\cdot}615_6$	$9{\cdot}506_0$	$0{\cdot}340_1$
$C_g = 0{\cdot}64759_2$	He_r	$93{\cdot}03_3$	$6{\cdot}223_8$	$9{\cdot}168_7$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}63822_8$	D_3	$106{\cdot}9_4$	$6{\cdot}294_3$	$9{\cdot}244_7$	$0{\cdot}076_0$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}798_9$	He_{gr}	$127{\cdot}7_8$	$6{\cdot}420_3$	$9{\cdot}376_2$	$0{\cdot}207_5$
$\Phi = 18{\cdot}12_0$	He_v	$146{\cdot}2_3$	$6{\cdot}550_2$	$9{\cdot}509_0$	$0{\cdot}340_3$
1-cm-Kammer △					

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R (cm³)	$\mathfrak{D}$ (cm³)
$C_g = 1{\cdot}18198_3$	$He_r \oplus$	$1641{\cdot}7_4$	$11{\cdot}028_6$	$9{\cdot}170_2$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 1{\cdot}15313_0$	H_α	$1672{\cdot}8_4$	$11{\cdot}043_4$	$9{\cdot}179_3$	$0{\cdot}009_1$
$\sqrt{C_v} = 1{\cdot}0738_3$	$Cd_r \oplus$	$1707{\cdot}7_4$	$11{\cdot}060_3$	$9{\cdot}189_6$	$0{\cdot}019_4$
$\Phi = 18{\cdot}68_3$	D_3	$1886{\cdot}1_2$	$11{\cdot}153_6$	$9{\cdot}245_5$	$0{\cdot}075_3$
	Hg_{gr}	$2047{\cdot}5_2$	$11{\cdot}247_1$	$9{\cdot}300_5$	$0{\cdot}130_3$
	$Cd_{gr} \oplus$	$2219{\cdot}6_9$	$11{\cdot}355_8$	$9{\cdot}363_6$	$0{\cdot}193_4$
	$He_{gr} \oplus$	$2255{\cdot}4_2$	$11{\cdot}379_4$	$9{\cdot}377_1$	$0{\cdot}206_9$
	H_β	$2338{\cdot}5_6$	$11{\cdot}435_8$	$9{\cdot}409_5$	$0{\cdot}239_3$
	$Cd_{bl\,I} \oplus$	$2373{\cdot}5_3$	$11{\cdot}460_2$	$9{\cdot}423_5$	$0{\cdot}253_3$
	$He_{bl} \oplus$	$2424{\cdot}8_1$	$11{\cdot}496_4$	$9{\cdot}444_1$	$0{\cdot}273_9$
	$Cd_{bl\,II}$	$2446{\cdot}2_3$	$11{\cdot}511_6$	$9{\cdot}452_8$	$0{\cdot}282_6$
	$He_v \oplus$	$2581{\cdot}3_5$	$11{\cdot}610_8$	$9{\cdot}509_2$	$0{\cdot}339_0$
10-cm-Kammer	Hg_v	$2662{\cdot}4_9$	$11{\cdot}672_7$	$9{\cdot}544_2$	$0{\cdot}374_0$
$C_g = 1{\cdot}8639_2$	He_r	$2502{\cdot}2_4$	$16{\cdot}809_2$	$9{\cdot}168_8$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 1{\cdot}7942_3$	H_α	$2549{\cdot}58_5$	$16{\cdot}831_4$	$9{\cdot}177_7$	$0{\cdot}008_9$
$\sqrt{C_v} = 1{\cdot}339_5$	Cd_r	$2602{\cdot}8_3$	$16{\cdot}857_4$	$9{\cdot}188_0$	$0{\cdot}019_2$
$\Phi = 19{\cdot}26_1$	D_3	$2876{\cdot}4_7$	$17{\cdot}001_1$	$9{\cdot}244_0$	$0{\cdot}075_2$
	Hg_q	$2923{\cdot}1_6$	$17{\cdot}027_2$	$9{\cdot}254_1$	$0{\cdot}085_3$
	Hg_g	$2935{\cdot}1_6$	$17{\cdot}034_9$	$9{\cdot}257_0$	$0{\cdot}088_1$
	Hg_{gr}	$3121{\cdot}05_3$	$17{\cdot}144_1$	$9{\cdot}298_6$	$0{\cdot}129_8$
	Cd_{gr}	$3383{\cdot}8_5$	$17{\cdot}311_5$	$9{\cdot}361_6$	$0{\cdot}192_8$
	He_{gr}	$3438{\cdot}3_5$	$17{\cdot}347_7$	$9{\cdot}375_1$	$0{\cdot}206_3$
	H_β	$3565{\cdot}21_5$	$17{\cdot}434_3$	$9{\cdot}407_3$	$0{\cdot}238_5$
	$Cd_{bl\,I}$	$3618{\cdot}6_0$	$17{\cdot}471_8$	$9{\cdot}421_2$	$0{\cdot}252_4$
	He_{bl}	$3696{\cdot}8_9$	$17{\cdot}527_5$	$9{\cdot}441_7$	$0{\cdot}272_9$
	$Cd_{bl\,II}$	$3729{\cdot}6_5$	$17{\cdot}551_1$	$9{\cdot}450_5$	$0{\cdot}281_7$
	He_v	$3935{\cdot}9_1$	$17{\cdot}703_6$	$9{\cdot}506_5$	$0{\cdot}337_7$
10-cm-Kammer ⊕	Hg_v	$4059{\cdot}7_9$	$17{\cdot}798_7$	$9{\cdot}541_4$	$0{\cdot}372_6$
$C_g = 2{\cdot}90616_3$	He_r	$373{\cdot}5_6$	$24{\cdot}98_3$	$9{\cdot}161_9$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 2{\cdot}73913_1$	D_3	$429{\cdot}3_0$	$25{\cdot}268_4$	$9{\cdot}236_4$	$0{\cdot}074_5$
$\sqrt{C_v} = 1{\cdot}655_0$	He_{gr}	$513{\cdot}3_0$	$25{\cdot}790_7$	$9{\cdot}367_1$	$0{\cdot}205_2$
$\Phi = 19{\cdot}97_2$	He_v	$587{\cdot}7_0$	$26{\cdot}325_2$	$9{\cdot}497_7$	$0{\cdot}335_8$
1-cm-Kammer △					
		$^1/_2\ SrCl_2$. $A = 79{\cdot}27_5$.			
$C_g = 0{\cdot}01072_7$	He_r	$113{\cdot}9_9$	$0{\cdot}1526_4$	$9{\cdot}907_0$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}01069_5$	H_α	$116{\cdot}1_2$	$0{\cdot}1528_0$	$9{\cdot}915_5$	$0{\cdot}008_5$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}1034_2$	Cd_r	$118{\cdot}5_1$	$0{\cdot}1529_9$	$9{\cdot}925_6$	$0{\cdot}018_6$
$\Phi = 9{\cdot}26_0$	D_3	$130{\cdot}8_1$	$0{\cdot}1541_1$	$9{\cdot}983_8$	$0{\cdot}076_8$
	Hg_{gr}	$141{\cdot}6_9$	$0{\cdot}1551_4$	$10{\cdot}037_6$	$0{\cdot}130_6$
	Cd_{gr}	$153{\cdot}3_4$	$0{\cdot}1563_7$	$10{\cdot}101_7$	$0{\cdot}194_7$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R [cm³]	$\mathfrak{D}$ [cm³]
	He_{gr}	$155{\cdot}7_6$	$0{\cdot}1566_5$	$10{\cdot}116_1$	$0{\cdot}209_1$
	H_β	$161{\cdot}31_5$	$0{\cdot}1572_4$	$10{\cdot}146_9$	$0{\cdot}239_9$
	$Cd_{bl\,I}$	$163{\cdot}6_9$	$0{\cdot}1575_4$	$10{\cdot}162_5$	$0{\cdot}255_5$
	$Cd_{bl\,II}$	$168{\cdot}5_4$	$0{\cdot}1581_0$	$10{\cdot}191_2$	$0{\cdot}284_2$
	He_v	$177{\cdot}5_0$	$0{\cdot}1591_5$	$10{\cdot}245_7$	$0{\cdot}338_7$
50-cm-Kammer	Hg_v	$182{\cdot}8_9$	$0{\cdot}1598_3$	$10{\cdot}281_1$	$0{\cdot}374_1$
$C_g = 0{\cdot}02214_0$	He_r	$234{\cdot}3_4$	$0{\cdot}3137_9$	$9{\cdot}915_7$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}02207_0$	H_α	$238{\cdot}7_0$	$0{\cdot}3141_1$	$9{\cdot}923_8$	$0{\cdot}008_1$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}1486_6$	Cd_r	$243{\cdot}6_4$	$0{\cdot}3145_4$	$9{\cdot}934_6$	$0{\cdot}018_9$
$\Phi = 9{\cdot}45_5$	D_3	$268{\cdot}8_5$	$0{\cdot}3167_4$	$9{\cdot}990_7$	$0{\cdot}075_0$
	Hg_{gr}	$291{\cdot}2_7$	$0{\cdot}3189_2$	$10{\cdot}046_0$	$0{\cdot}130_3$
	Cd_{gr}	$315{\cdot}1_7$	$0{\cdot}3214_0$	$10{\cdot}108_7$	$0{\cdot}193_0$
	He_{gr}	$320{\cdot}1_2$	$0{\cdot}3219_5$	$10{\cdot}122_4$	$0{\cdot}206_7$
	H_β	$331{\cdot}6_0$	$0{\cdot}3232_3$	$10{\cdot}154_9$	$0{\cdot}239_2$
	$Cd_{bl\,I}$	$336{\cdot}3_8$	$0{\cdot}3237_5$	$10{\cdot}167_9$	$0{\cdot}252_2$
	He_{bl}	$343{\cdot}4_1$	$0{\cdot}3245_4$	$10{\cdot}187_9$	$0{\cdot}272_2$
	$Cd_{bl\,II}$	$346{\cdot}3_5$	$0{\cdot}3248_9$	$10{\cdot}195_6$	$0{\cdot}279_9$
	He_v	$364{\cdot}9_0$	$0{\cdot}3271_6$	$10{\cdot}254_0$	$0{\cdot}338_3$
50-cm-Kammer	Hg_v	$375{\cdot}9_5$	$0{\cdot}3285_4$	$10{\cdot}288_7$	$0{\cdot}373_0$
$C_g = 0{\cdot}03075_5$	He_r	$324{\cdot}8_8$	$0{\cdot}4350_3$	$9{\cdot}916_3$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}03065_6$	H_α	$330{\cdot}9_4$	$0{\cdot}4354_9$	$9{\cdot}924_8$	$0{\cdot}008_5$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}1750_9$	D_3	$372{\cdot}7_5$	$0{\cdot}4391_5$	$9{\cdot}991_8$	$0{\cdot}075_5$
$\Phi = 9{\cdot}53_5$	Hg_{gr}	$403{\cdot}8_2$	$0{\cdot}4421_6$	$10{\cdot}046_8$	$0{\cdot}130_5$
	He_{gr}	$443{\cdot}8_2$	$0{\cdot}4463_6$	$10{\cdot}123_5$	$0{\cdot}207_2$
	H_β	$459{\cdot}7_2$	$0{\cdot}4481_1$	$10{\cdot}155_4$	$0{\cdot}239_1$
	He_{bl}	$476{\cdot}1_7$	$0{\cdot}4500_0$	$10{\cdot}189_7$	$0{\cdot}273_4$
	He_v	$505{\cdot}9_2$	$0{\cdot}4536_0$	$10{\cdot}255_1$	$0{\cdot}338_3$
50-cm-Kammer	Hg_v	$521{\cdot}2_5$	$0{\cdot}4555_2$	$10{\cdot}289_8$	$0{\cdot}373_5$
$C_g = 0{\cdot}04531_5$	He_r	$477{\cdot}2_7$	$0{\cdot}6390_9$	$9{\cdot}916_8$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}04516_3$	H_α	$486{\cdot}2_0$	$0{\cdot}6398_0$	$9{\cdot}925_7$	$0{\cdot}008_9$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}2125_2$	Cd_r	$496{\cdot}2_3$	$0{\cdot}6406_3$	$9{\cdot}936_0$	$0{\cdot}019_2$
$\Phi = 9{\cdot}65_0$	D_3	$547{\cdot}5_8$	$0{\cdot}6451_2$	$9{\cdot}992_1$	$0{\cdot}075_3$
	Hg_{gr}	$593{\cdot}2_6$	$0{\cdot}6495_8$	$10{\cdot}047_3$	$0{\cdot}130_5$
	Cd_{gr}	$642{\cdot}0_0$	$0{\cdot}6546_9$	$10{\cdot}110_9$	$0{\cdot}194_1$
	He_{gr}	$652{\cdot}0_8$	$0{\cdot}6558_0$	$10{\cdot}124_6$	$0{\cdot}207_8$
	H_β	$675{\cdot}4_0$	$0{\cdot}6583_5$	$10{\cdot}156_2$	$0{\cdot}239_4$
	$Cd_{bl\,I}$	$685{\cdot}2_2$	$0{\cdot}6594_8$	$10{\cdot}170_2$	$0{\cdot}253_4$
	He_{bl}	$699{\cdot}6_1$	$0{\cdot}6611_6$	$10{\cdot}191_0$	$0{\cdot}274_2$
	$Cd_{bl\,II}$	$705{\cdot}5_9$	$0{\cdot}6618_6$	$10{\cdot}199_6$	$0{\cdot}282_8$
	He_v	$743{\cdot}2_6$	$0{\cdot}6664_0$	$10{\cdot}255_6$	$0{\cdot}338_8$
50-cm-Kammer	Hg_v	$765{\cdot}8_1$	$0{\cdot}6692_4$	$10{\cdot}290_7$	$0{\cdot}373_9$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R [cm³]	$\mathfrak{D}$ [cm³]
$C_g = 0{\cdot}07303_4$	He_r	$152{\cdot}6_1$	$1{\cdot}025_2$	$9{\cdot}913_6$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}07276_8$	H_α	$155{\cdot}46_5$	$1{\cdot}026_3$	$9{\cdot}922_5$	$0{\cdot}008_9$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}2697_6$	D_3	$175{\cdot}1_3$	$1{\cdot}035_1$	$9{\cdot}990_5$	$0{\cdot}076_9$
$\Phi = 9{\cdot}81_0$	He_{gr}	$208{\cdot}4_8$	$1{\cdot}051_9$	$10{\cdot}120_1$	$0{\cdot}206_5$
	H_β	$215{\cdot}9_6$	$1{\cdot}056_1$	$10{\cdot}152_4$	$0{\cdot}238_8$
10-cm-Kammer	He_v	$237{\cdot}6_6$	$1{\cdot}069_0$	$10{\cdot}251_8$	$0{\cdot}338_2$
$C_g = 0{\cdot}14068_0$	He_r	$292{\cdot}0_7$	$1{\cdot}962_0$	$9{\cdot}919_3$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}14007_0$	H_α	$297{\cdot}5_3$	$1{\cdot}964_2$	$9{\cdot}928_1$	$0{\cdot}008_8$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}374_3$	D_3	$335{\cdot}1_2$	$1{\cdot}980_7$	$9{\cdot}994_9$	$0{\cdot}075_6$
$\Phi = 10{\cdot}07_2$	He_{gr}	$398{\cdot}9_9$	$2{\cdot}013_0$	$10{\cdot}125_2$	$0{\cdot}205_9$
	H_β	$413{\cdot}3_0$	$2{\cdot}021_1$	$10{\cdot}157_5$	$0{\cdot}238_2$
	He_{bl}	$428{\cdot}1_7$	$2{\cdot}030_0$	$10{\cdot}193_4$	$0{\cdot}274_1$
10-cm-Kammer ⊕	He_v	$454{\cdot}8_5$	$2{\cdot}045_9$	$10{\cdot}256_9$	$0{\cdot}337_6$
$C_g = 0{\cdot}25033_4$	He_r	$515{\cdot}4_2$	$3{\cdot}462_4$	$9{\cdot}920_4$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}24895_6$	H_α	$525{\cdot}1_0$	$3{\cdot}466_5$	$9{\cdot}929_8$	$0{\cdot}009_4$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}498_9$	D_3	$591{\cdot}4_3$	$3{\cdot}495_6$	$9{\cdot}996_4$	$0{\cdot}076_0$
$\Phi = 10{\cdot}37_0$	He_{gr}	$704{\cdot}2_0$	$3{\cdot}552_9$	$10{\cdot}126_9$	$0{\cdot}206_5$
	H_β	$729{\cdot}4_7$	$3{\cdot}567_2$	$10{\cdot}159_2$	$0{\cdot}238_8$
10-cm-Kammer ⊕	He_v	$802{\cdot}7_6$	$3{\cdot}610_8$	$10{\cdot}257_9$	$0{\cdot}337_5$
$C_g = 0{\cdot}41703_4$	He_r	$850{\cdot}4_7$	$5{\cdot}713_2$	$9{\cdot}918_1$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}41397_4$	H_α	$866{\cdot}3_8$	$5{\cdot}719_5$	$9{\cdot}927_0$	$0{\cdot}008_9$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}643_4$	D_3	$975{\cdot}8_9$	$5{\cdot}767_9$	$9{\cdot}994_0$	$0{\cdot}075_9$
$\Phi = 10{\cdot}68_1$	He_{gr}	$1162{\cdot}0_1$	$5{\cdot}862_8$	$10{\cdot}124_4$	$0{\cdot}206_3$
	H_β	$1203{\cdot}6_8$	$5{\cdot}886_1$	$10{\cdot}156_3$	$0{\cdot}238_2$
10-cm-Kammer	He_v	$1324{\cdot}7_7$	$5{\cdot}958_8$	$10{\cdot}255_5$	$0{\cdot}337_4$
$C_g = 0{\cdot}98602_1$	He_r	$196{\cdot}9_1$	$13{\cdot}17_3$	$9{\cdot}909_7$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}97221_7$	H_α	$200{\cdot}6_1$	$13{\cdot}18_9$	$9{\cdot}919_1$	$0{\cdot}009_4$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}986_0$	D_3	$225{\cdot}9_6$	$13{\cdot}30_0$	$9{\cdot}985_2$	$0{\cdot}075_5$
$\Phi = 11{\cdot}42_0$	He_{gr}	$269{\cdot}0_9$	$13{\cdot}52_0$	$10{\cdot}115_4$	$0{\cdot}205_7$
	H_β	$278{\cdot}7_8$	$13{\cdot}57_6$	$10{\cdot}148_1$	$0{\cdot}238_4$
1-cm-Kammer △	He_v	$306{\cdot}7_5$	$13{\cdot}74_0$	$10{\cdot}244_2$	$0{\cdot}334_5$
$C_g = 3{\cdot}82991_6$	He_r	$692{\cdot}9_9$	$46{\cdot}36_0$	$9{\cdot}862_9$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 3{\cdot}62891_5$	H_α	$706{\cdot}0_7$	$46{\cdot}41_9$	$9{\cdot}872_5$	$0{\cdot}009_6$
$\sqrt{C_v} = 1{\cdot}905_0$	D_3	$795{\cdot}3_0$	$46{\cdot}81_1$	$9{\cdot}936_7$	$0{\cdot}073_8$
$\Phi = 13{\cdot}69_5$	He_{gr}	$947{\cdot}3_6$	$47{\cdot}60_0$	$10{\cdot}064_0$	$0{\cdot}201_1$
	H_β	$981{\cdot}4_8$	$47{\cdot}79_7$	$10{\cdot}095_5$	$0{\cdot}232_6$
1-cm-Kammer △	He_v	$1080{\cdot}2_6$	$48{\cdot}38_9$	$10{\cdot}199_0$	$0{\cdot}327_1$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R [cm³]	$\mathfrak{D}$ [cm³]
NH_4NO_3. $A = 80{\cdot}04_8$.					
$C_g = 0{\cdot}00987_6$	He_r	$71{\cdot}9_5$	$0{\cdot}0963_4$	$15{\cdot}188_5$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}009842_5$	H_α	$73{\cdot}3_4$	$0{\cdot}0965_1$	$15{\cdot}204_3$	$0{\cdot}015_8$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}0992_1$	Cd_r	$74{\cdot}9_2$	$0{\cdot}0967_2$	$15{\cdot}223_5$	$0{\cdot}035_0$
$\Phi = 47{\cdot}41_0$	D_3	$82{\cdot}9_5$	$0{\cdot}0977_3$	$15{\cdot}317_0$	$0{\cdot}128_5$
	Hg_{gr}	$90{\cdot}2_1$	$0{\cdot}0987_7$	$15{\cdot}409_6$	$0{\cdot}221_1$
	Cd_{gr}	$98{\cdot}0_1$	$0{\cdot}0999_5$	$15{\cdot}512_0$	$0{\cdot}323_5$
	He_{gr}	$99{\cdot}6_0$	$0{\cdot}1001_7$	$15{\cdot}532_0$	$0{\cdot}343_5$
	$Cd_{bl\,I}$	$105{\cdot}0_4$	$0{\cdot}1011_0$	$15{\cdot}609_7$	$0{\cdot}421_2$
	He_{bl}	$107{\cdot}3_9$	$0{\cdot}1014_9$	$15{\cdot}642_9$	$0{\cdot}454_4$
	$Cd_{bl\,II}$	$108{\cdot}3_9$	$0{\cdot}1016_7$	$15{\cdot}658_1$	$0{\cdot}469_6$
	He_v	$114{\cdot}6_1$	$0{\cdot}1027_6$	$15{\cdot}748_8$	$0{\cdot}560_3$
50-cm-Kammer	Hg_v	$118{\cdot}4_4$	$0{\cdot}1035_0$	$15{\cdot}809_0$	$0{\cdot}620_5$
$C_g = 0{\cdot}02095_6$	He_r	$152{\cdot}2_1$	$0{\cdot}2038_2$	$15{\cdot}188_2$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}02087_4$	H_α	$155{\cdot}1_6$	$0{\cdot}2041_8$	$15{\cdot}204_4$	$0{\cdot}016_2$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}1444_8$	Cd_r	$158{\cdot}48_5$	$0{\cdot}2046_0$	$15{\cdot}222_9$	$0{\cdot}034_7$
$\Phi = 47{\cdot}47_8$	D_3	$175{\cdot}4_9$	$0{\cdot}2067_5$	$15{\cdot}316_9$	$0{\cdot}128_7$
	Hg_{gr}	$190{\cdot}7_5$	$0{\cdot}2088_6$	$15{\cdot}406_6$	$0{\cdot}218_4$
	Cd_{gr}	$207{\cdot}3_1$	$0{\cdot}2114_1$	$15{\cdot}510_7$	$0{\cdot}322_5$
	He_{gr}	$210{\cdot}7_2$	$0{\cdot}2119_2$	$15{\cdot}531_9$	$0{\cdot}343_7$
	$Cd_{bl\,I}$	$222{\cdot}19_5$	$0{\cdot}2138_5$	$15{\cdot}608_6$	$0{\cdot}420_4$
	He_{bl}	$227{\cdot}1_7$	$0{\cdot}2146_9$	$15{\cdot}642_0$	$0{\cdot}453_8$
	$Cd_{bl\,II}$	$229{\cdot}3_0$	$0{\cdot}2150_9$	$15{\cdot}657_4$	$0{\cdot}469_1$
	He_v	$242{\cdot}5_0$	$0{\cdot}2174_2$	$15{\cdot}749_1$	$0{\cdot}560_9$
50-cm-Kammer	Hg_v	$250{\cdot}5_0$	$0{\cdot}2189_1$	$15{\cdot}806_8$	$0{\cdot}618_6$
$C_g = 0{\cdot}04310_2$	He_r	$311{\cdot}9_1$	$0{\cdot}4176_6$	$15{\cdot}189_4$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}04288_8$	H_α	$317{\cdot}9_4$	$0{\cdot}4183_8$	$15{\cdot}205_3$	$0{\cdot}015_9$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}207_1$	Cd_r	$324{\cdot}6_7$	$0{\cdot}4191_5$	$15{\cdot}222_4$	$0{\cdot}033_0$
$\Phi = 47{\cdot}55_5$	D_3	$359{\cdot}5_1$	$0{\cdot}4235_5$	$15{\cdot}316_4$	$0{\cdot}127_0$
	Hg_{gr}	$390{\cdot}9_0$	$0{\cdot}4280_1$	$15{\cdot}407_8$	$0{\cdot}218_4$
	Cd_{gr}	$424{\cdot}6_8$	$0{\cdot}4330_8$	$15{\cdot}509_7$	$0{\cdot}320_3$
	He_{gr}	$431{\cdot}7_6$	$0{\cdot}4342_2$	$15{\cdot}532_2$	$0{\cdot}342_8$
	H_β	$448{\cdot}2_6$	$0{\cdot}4369_4$	$15{\cdot}585_3$	$0{\cdot}395_9$
	$Cd_{bl\,I}$	$455{\cdot}2_4$	$0{\cdot}4381_4$	$15{\cdot}608_4$	$0{\cdot}419_0$
	He_{bl}	$465{\cdot}4_6$	$0{\cdot}4398_8$	$15{\cdot}642_0$	$0{\cdot}452_6$
	$Cd_{bl\,II}$	$469{\cdot}7_5$	$0{\cdot}4406_4$	$15{\cdot}656_5$	$0{\cdot}467_1$
	He_v	$496{\cdot}8_5$	$0{\cdot}4454_7$	$15{\cdot}748_7$	$0{\cdot}559_3$
50-cm-Kammer	Hg_v	$513{\cdot}2_6$	$0{\cdot}4485_4$	$15{\cdot}806_7$	$0{\cdot}617_3$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R [cm³]	$\mathfrak{D}$ [cm³]
$C_g = 0{\cdot}06669_6$					
$C_v = 0{\cdot}06629_1$					
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}2574_7$	D_3	—	—	($15{\cdot}316_2$)	($0{\cdot}090_0$)[1]
$\Phi = 47{\cdot}63_1$	Hg_{gr}	$602{\cdot}4_1$	$0{\cdot}6596_0$	$15{\cdot}406_2$	—
50-cm-Kammer[2]					
$C_g = 0{\cdot}13002_5$	He_r ⊕	$185{\cdot}18_5$	$1{\cdot}244_0$	$15{\cdot}187_9$	0·0000
$C_v = 0{\cdot}12884_6$	H_α	$188{\cdot}7_6$	$1{\cdot}246_1$	$15{\cdot}203_5$	$0{\cdot}015_6$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}3589_6$	Cd_r	$192{\cdot}7_9$	$1{\cdot}248_6$	$15{\cdot}221_6$	$0{\cdot}033_7$
$\Phi = 47{\cdot}78_5$	D_3 ⊕	$213{\cdot}4_8$	$1{\cdot}261_7$	$15{\cdot}315_4$	$0{\cdot}127_5$
	$Hg_{g\,\mathrm{I}}$	$216{\cdot}9_8$	$1{\cdot}263_9$	$15{\cdot}331_3$	$0{\cdot}143_4$
	$Hg_{g\,\mathrm{II}}$	$217{\cdot}9_8$	$1{\cdot}265_1$	$15{\cdot}337_9$	$0{\cdot}150_0$
	Hg_{gr} ⊕	$232{\cdot}1_0$	$1{\cdot}274_9$	$15{\cdot}406_0$	$0{\cdot}218_1$
	Cd_{gr}	$252{\cdot}2_5$	$1{\cdot}290_5$	$15{\cdot}509_6$	$0{\cdot}321_7$
	He_{gr} ⊕	$256{\cdot}4_0$	$1{\cdot}293_6$	$15{\cdot}530_8$	$0{\cdot}342_9$
	$Cd_{bl\,\mathrm{I}}$	$270{\cdot}3_4$	$1{\cdot}305_3$	$15{\cdot}606_6$	$0{\cdot}418_7$
	He_{bl}	$276{\cdot}4_2$	$1{\cdot}310_5$	$15{\cdot}640_3$	$0{\cdot}452_4$
	$Cd_{bl\,\mathrm{II}}$	$279{\cdot}0_0$	$1{\cdot}312_9$	$15{\cdot}655_5$	$0{\cdot}467_6$
	He_v ⊕	$295{\cdot}0_7$	$1{\cdot}327_2$	$15{\cdot}746_9$	$0{\cdot}559_0$
10-cm-Kammer	Hg_v ⊕	$304{\cdot}8_3$	$1{\cdot}336_4$	$15{\cdot}804_8$	$0{\cdot}616_9$
$C_g = 0{\cdot}36826_5$	He_r ⊕	$512{\cdot}8_7$	$3{\cdot}445_3$	$15{\cdot}185_0$	0·0000
$C_v = 0{\cdot}36081_6$	H_α	$522{\cdot}7_7$	$3{\cdot}451_1$	$15{\cdot}200_6$	$0{\cdot}015_6$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}6006_7$	Cd_r	$533{\cdot}9_0$	$3{\cdot}457_8$	$15{\cdot}218_2$	$0{\cdot}033_2$
$\Phi = 48{\cdot}08_2$	D_3 ⊕	$591{\cdot}2_5$	$3{\cdot}494_5$	$15{\cdot}312_1$	$0{\cdot}127_1$
	Hg_{gr} ⊕	$642{\cdot}8_1$	$3{\cdot}531_0$	$15{\cdot}402_2$	$0{\cdot}217_2$
	Cd_{gr}	$698{\cdot}6_1$	$3{\cdot}574_0$	$15{\cdot}505_3$	$0{\cdot}320_3$
	He_{gr} ⊕	$710{\cdot}1_9$	$3{\cdot}583_2$	$15{\cdot}527_0$	$0{\cdot}342_0$
	H_β	$737{\cdot}3_7$	$3{\cdot}605_8$	$15{\cdot}580_0$	$0{\cdot}395_0$
	$Cd_{bl\,\mathrm{I}}$	$748{\cdot}8_3$	$3{\cdot}615_6$	$15{\cdot}602_7$	$0{\cdot}417_7$
	He_{bl}	$765{\cdot}7_2$	$3{\cdot}630_3$	$15{\cdot}636_6$	$0{\cdot}451_6$
	$Cd_{bl\,\mathrm{II}}$	$772{\cdot}7_6$	$3{\cdot}636_5$	$15{\cdot}650_9$	$0{\cdot}465_8$
	He_v ⊕	$817{\cdot}4_3$	$3{\cdot}676_8$	$15{\cdot}742_8$	$0{\cdot}557_8$
10-cm-Kammer	Hg_v ⊕	$844{\cdot}4_6$	$3{\cdot}702_2$	$15{\cdot}800_4$	$0{\cdot}615_4$
$C_g = 0{\cdot}75868_4$	He_r ⊕	$1026{\cdot}1_0$	$6{\cdot}893_0$	$15{\cdot}179_6$	0·0000
$C_v = 0{\cdot}72976_1$	H_α	$1045{\cdot}9_0$	$6{\cdot}904_6$	$15{\cdot}195_1$	$0{\cdot}015_4$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}8542_6$	Cd_r	$1068{\cdot}1_7$	$6{\cdot}918_1$	$15{\cdot}212_7$	$0{\cdot}033_1$
$\Phi = 48{\cdot}36_8$	D_3 ⊕	$1183{\cdot}0_3$	$6{\cdot}992_2$	$15{\cdot}306_7$	$0{\cdot}127_1$
	$Hg_{g\,\mathrm{I}}$	$1202{\cdot}7_3$	$7{\cdot}005_3$	$15{\cdot}323_8$	$0{\cdot}144_2$
	$Hg_{g\,\mathrm{II}}$	$1206{\cdot}7_3$	$7{\cdot}009_4$	$15{\cdot}328_0$	$0{\cdot}148_4$
	Hg_{gr} ⊕	$1286{\cdot}3_1$	$7{\cdot}065_8$	$15{\cdot}396_8$	$0{\cdot}217_2$
	Cd_{gr}	$1398{\cdot}0_8$	$7{\cdot}152_5$	$15{\cdot}499_7$	$0{\cdot}320_1$

[1]) $\mathfrak{D} = R_{Hg_{gr}} - R_{D_3}$ interpoliert nach der $\mathfrak{D}$-C_v-Kurve (Fig. 5). [2]) Die Dispersion konnte nicht gemessen werden, da einer der beiden Rührer in der Kammer gebrochen ist.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R [cm³]	$\mathfrak{D}$ [cm³]
	He_{gr} ⊖	1421·2$_7$	7·170$_8$	15·521$_4$	0·341$_8$
	$Cd_{bl\,I}$	1498·5$_6$	7·235$_5$	15·596$_5$	0·416$_9$
	He_{bl}	1532·3$_1$	7·264$_9$	15·630$_1$	0·450$_5$
	He_v ⊕	1636·0$_0$	7·358$_6$	15·736$_4$	0·556$_8$
10-cm-Kammer	Hg_v ⊕	1690·2$_1$	7·410$_1$	15·794$_0$	0·614$_4$
$C_g =$ 2·4224$_3$	He_r ⊕	2960·2$_5$	19·885$_9$	15·159$_3$	0·0000
$C_v =$ 2·1596$_0$	H_α	3017·4$_8$	19·920$_2$	15·174$_8$	0·015$_5$
$\sqrt{C_v} =$ 1·469$_6$	Cd_r	3081·8$_3$	19·959$_7$	15·192$_4$	0·033$_1$
$\Phi =$ 49·02$_8$	D_3 ⊕	3413·6$_8$	20·176$_2$	15·285$_9$	0·126$_6$
	Hg_{gr} ⊕	3712·0$_2$	20·390$_3$	15·375$_2$	0·215$_9$
	Cd_{gr}	4034·8$_1$	20·641$_8$	15·477$_0$	0·317$_7$
	He_{gr} ⊕	4102·1$_1$	20·696$_6$	15·498$_8$	0·339$_5$
	$Cd_{bl\,I}$	4325·7$_3$	20·886$_0$	15·573$_5$	0·414$_2$
	He_{bl} ⊕	4423·3$_4$	20·971$_7$	15·606$_7$	0·447$_4$
	$Cd_{bl\,II}$	4464·2$_2$	21·007$_9$	15·620$_9$	0·461$_6$
	He_v ⊕	4723·3$_4$	21·245$_4$	15·712$_0$	0·552$_7$
10-cm-Kammer	Hg_v ⊕	4880·2$_2$	21·395$_6$	15·769$_1$	0·609$_8$
$C_g =$ 6·0389$_4$	He_r △	618·2$_0$	41·35$_7$	15·129$_9$	0·0000
$C_v =$ 4·63178$_7$	H_α	630·1$_6$	41·42$_9$	15·145$_2$	0·015$_3$
$\sqrt{C_v} =$ 2·1521$_5$	Cd_r	643·5$_7$	41·50$_9$	15·162$_3$	0·032$_4$
$\Phi =$ 49·82$_1$	D_3 △	713·0$_3$	41·96$_9$	15·255$_3$	0·125$_1$
	Hg_{gr} △	775·4$_6$	42·42$_0$	15·343$_7$	0·213$_8$
	Cd_{gr}	843·0$_3$	42·95$_0$	15·444$_3$	0·314$_4$
	He_{gr} △	857·1$_1$	43·06$_5$	15·465$_8$	0·335$_9$
	$Cd_{bl\,I}$	903·9$_5$	43·46$_5$	15·539$_4$	0·409$_5$
	He_{bl}	924·4$_9$	43·64$_9$	15·572$_7$	0·442$_8$
	$Cd_{bl\,II}$	932·9$_8$	43·72$_3$	15·586$_4$	0·456$_5$
	He_v △	987·2$_9$	44·22$_4$	15·676$_3$	0·546$_4$
1-cm-Kammer	Hg_v △	1020·1$_7$	44·54$_1$	15·732$_5$	0·602$_6$
$C_g =$ 12·002$_2$	He_r △	966·2$_8$	64·64$_3$	15·096$_2$	0·0000
$C_v =$ 7·456$_7$	H_α	985·0$_0$	64·75$_7$	15·111$_4$	0·015$_2$
$\sqrt{C_v} =$ 2·7306$_9$	Cd_r	1006·0$_7$	64·88$_9$	15·128$_7$	0·032$_5$
$\Phi =$ 50·54$_5$	D_3 △	1114·7$_2$	65·61$_2$	15·220$_4$	0·124$_2$
	Hg_{gr}	1212·5$_2$	66·32$_9$	15·307$_9$	0·211$_7$
	Cd_{gr}	1318·3$_4$	67·16$_6$	15·407$_0$	0·310$_8$
	He_{gr} △	1340·4$_4$	67·35$_0$	15·428$_4$	0·332$_2$
	$Cd_{bl\,I}$	1413·8$_4$	67·98$_2$	15·501$_0$	0·404$_8$
	He_{bl}	1445·9$_1$	68·26$_8$	15·533$_4$	0·437$_2$
	$Cd_{bl\,II}$	1459·3$_4$	68·39$_0$	15·547$_3$	0·451$_1$
	He_v △	1544·5$_0$	69·18$_4$	15·635$_9$	0·539$_7$
1-cm-Kammer	Hg_v △	1596·0$_9$	69·68$_6$	15·691$_3$	0·595$_1$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R [cm³]	$\mathfrak{D}$ [cm³]
		$^1/_2\, Na_2SO_4$. $A = 71{\cdot}03_5$.			
$C_g = 0{\cdot}01350_8$	He_r	$111{\cdot}8_4$	$0{\cdot}1497_2$	$7{\cdot}519_5$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}01346_7$	H_α	$113{\cdot}8_6$	$0{\cdot}1497_9$	$7{\cdot}522_4$	$0{\cdot}002_9$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}1160_5$	Cd_r	$116{\cdot}1_7$	$0{\cdot}1499_4$	$7{\cdot}528_1$	$0{\cdot}008_6$
$\Phi = 6{\cdot}24_7$ [1]	D_3	$127{\cdot}7_4$	$0{\cdot}1504_6$	$7{\cdot}548_8$	$0{\cdot}029_3$
	Hg_{gr}	$137{\cdot}9_2$	$0{\cdot}1509_8$	$7{\cdot}570_2$	$0{\cdot}050_7$
	Cd_{gr}	$148{\cdot}6_6$	$0{\cdot}1515_6$	$7{\cdot}592_7$	$0{\cdot}073_2$
	He_{gr}	$150{\cdot}8_5$	$0{\cdot}1516_7$	$7{\cdot}597_1$	$0{\cdot}077_6$
	$Cd_{bl\,I}$	$158{\cdot}0_5$	$0{\cdot}1520_7$	$7{\cdot}613_1$	$0{\cdot}093_6$
	He_{bl}	$161{\cdot}1_8$	$0{\cdot}1522_8$	$7{\cdot}621_4$	$0{\cdot}101_9$
	He_v	$170{\cdot}5_2$	$0{\cdot}1528_5$	$7{\cdot}643_7$	$0{\cdot}124_2$
50-cm-Kammer [2]	Hg_v	$175{\cdot}2_9$	$0{\cdot}1531_5$	$7{\cdot}655_6$	$0{\cdot}136_1$
$C_g = 0{\cdot}03104_8$	He_r	$254{\cdot}9_9$	$0{\cdot}3412_8$	$7{\cdot}518_5$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}030950_6$	H_α	$259{\cdot}5_9$	$0{\cdot}3414_3$	$7{\cdot}521_5$	$0{\cdot}003_0$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}1759_3$	Cd_r	$264{\cdot}8_3$	$0{\cdot}3417_3$	$7{\cdot}526_7$	$0{\cdot}008_2$
$\Phi = 6{\cdot}49_6$	D_3	$291{\cdot}2_5$	$0{\cdot}3429_6$	$7{\cdot}548_4$	$0{\cdot}029_9$
	Hg_{gr}	$314{\cdot}4_5$	$0{\cdot}3441_4$	$7{\cdot}569_0$	$0{\cdot}050_5$
	Cd_{gr}	$338{\cdot}8_9$	$0{\cdot}3454_2$	$7{\cdot}591_4$	$0{\cdot}072_9$
	He_{gr}	$343{\cdot}9_2$	$0{\cdot}3457_1$	$7{\cdot}596_5$	$0{\cdot}078_0$
	H_β	$355{\cdot}5_2$	$0{\cdot}3463_8$	$7{\cdot}608_1$	$0{\cdot}089_7$
	Cd_{bl}	$360{\cdot}3_6$	$0{\cdot}3466_6$	$7{\cdot}613_0$	$0{\cdot}094_5$
	He_{bl}	$367{\cdot}4_3$	$0{\cdot}3470_7$	$7{\cdot}620_2$	$0{\cdot}101_7$
	$Cd_{bl\,II}$	$370{\cdot}3_8$	$0{\cdot}3472_6$	$7{\cdot}623_5$	$0{\cdot}105_0$
	He_v	$388{\cdot}7_1$	$0{\cdot}3483_4$	$7{\cdot}642_4$	$0{\cdot}123_9$
50-cm-Kammer	Hg_v	$399{\cdot}5_7$	$0{\cdot}3490_2$	$7{\cdot}654_0$	$0{\cdot}135_5$
$C_g = 0{\cdot}03793_0$	He_r	$310{\cdot}7_1$	$0{\cdot}4158_5$	$7{\cdot}519_2$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}037809_4$	H_α	$316{\cdot}3_6$	$0{\cdot}4161_0$	$7{\cdot}522_7$	$0{\cdot}003_5$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}1944_5$	Cd_r	$322{\cdot}7_0$	$0{\cdot}4164_0$	$7{\cdot}527_1$	$0{\cdot}007_9$
$\Phi = 6{\cdot}57_5$	D_3	$354{\cdot}8_7$	$0{\cdot}4178_8$	$7{\cdot}548_4$	$0{\cdot}029_2$
	Hg_{gr}	$383{\cdot}1_5$	$0{\cdot}4193_2$	$7{\cdot}569_1$	$0{\cdot}049_9$
	Cd_{gr}	$412{\cdot}9_8$	$0{\cdot}4209_4$	$7{\cdot}592_4$	$0{\cdot}073_2$
	He_{gr}	$419{\cdot}0_8$	$0{\cdot}4212_7$	$7{\cdot}597_1$	$0{\cdot}077_9$
	H_β	$433{\cdot}2_0$	$0{\cdot}4220_6$	$7{\cdot}608_4$	$0{\cdot}089_2$
	$Cd_{bl\,I}$	$439{\cdot}1_0$	$0{\cdot}4224_0$	$7{\cdot}613_4$	$0{\cdot}094_2$
	He_{bl}	$447{\cdot}7_2$	$0{\cdot}4229_1$	$7{\cdot}620_6$	$0{\cdot}101_4$
	$Cd_{bl\,II}$	$451{\cdot}2_8$	$0{\cdot}4231_1$	$7{\cdot}623_5$	$0{\cdot}104_3$
	He_v	$473{\cdot}6_4$	$0{\cdot}4244_5$	$7{\cdot}642_7$	$0{\cdot}123_5$
50-cm-Kammer	Hg_v	$486{\cdot}8_9$	$0{\cdot}4252_9$	$7{\cdot}654_6$	$0{\cdot}135_4$

[1]) Die Werte für das scheinbare Molvolumen wurden der von W. Geffcken und D. Price (XXXIX) ermittelten Kurve entnommen. [2]) Die mit der 50-cm-Kammer gemessenen Absolutwerte wurden an die der 10-cm-Kammer angeglichen (Länge der 50-cm-Kammer: 49·909$_2$ cm).

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	$R\,[\mathrm{cm}^3]$	$\mathfrak{D}\,[\mathrm{cm}^3]$
$C_g = 0{\cdot}05564_2$	He_r	$453{\cdot}0_8$	$0{\cdot}6064_0$	$7{\cdot}519_1$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}05545_8$	H_α	$461{\cdot}3_2$	$0{\cdot}6067_6$	$7{\cdot}522_7$	$0{\cdot}003_6$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}235_5$	Cd_r	$470{\cdot}6_0$	$0{\cdot}6072_4$	$7{\cdot}527_5$	$0{\cdot}008_1$
$\Phi = 6{\cdot}75_3$	D_3	$517{\cdot}5_3$	$0{\cdot}6094_2$	$7{\cdot}549_1$	$0{\cdot}030_0$
	Hg_{gr}	$558{\cdot}7_3$	$0{\cdot}6114_8$	$7{\cdot}569_4$	$0{\cdot}050_3$
	Cd_{gr}	$602{\cdot}2_3$	$0{\cdot}6138_4$	$7{\cdot}592_7$	$0{\cdot}073_6$
	He_{gr}	$611{\cdot}1_2$	$0{\cdot}6143_1$	$7{\cdot}597_3$	$0{\cdot}078_2$
	H_β	$631{\cdot}7_4$	$0{\cdot}6154_9$	$7{\cdot}609_0$	$0{\cdot}089_9$
	$Cd_{bl\,\mathrm{I}}$	$640{\cdot}3_0$	$0{\cdot}6159_5$	$7{\cdot}613_6$	$0{\cdot}094_5$
	He_{bl}	$652{\cdot}8_6$	$0{\cdot}6166_8$	$7{\cdot}620_7$	$0{\cdot}101_6$
	$Cd_{bl\,\mathrm{II}}$	$658{\cdot}0_8$	$0{\cdot}6170_0$	$7{\cdot}623_8$	$0{\cdot}104_7$
	He_v	$690{\cdot}6_5$	$0{\cdot}6189_3$	$7{\cdot}642_8$	$0{\cdot}123_7$
50-cm-Kammer	Hg_v	$709{\cdot}9_8$	$0{\cdot}6201_5$	$7{\cdot}654_8$	$0{\cdot}135_7$
$C_g = 0{\cdot}10611_8$	He_r	$853{\cdot}2_3$	$1{\cdot}1419_6$	$7{\cdot}520_6$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}10572_7$	H_α	$868{\cdot}7_6$	$1{\cdot}1426_6$	$7{\cdot}524_3$	$0{\cdot}003_7$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}3251_5$	Cd_r	$886{\cdot}1_6$	$1{\cdot}1434_7$	$7{\cdot}528_6$	$0{\cdot}008_0$
$\Phi = 7{\cdot}13_2$	D_3	$974{\cdot}5_5$	$1{\cdot}1475_9$	$7{\cdot}550_5$	$0{\cdot}029_9$
	Hg_{gr}	$1052{\cdot}2_0$	$1{\cdot}1515_4$	$7{\cdot}571_3$	$0{\cdot}050_7$
	Cd_{gr}	$1134{\cdot}0_1$	$1{\cdot}1558_7$	$7{\cdot}594_1$	$0{\cdot}073_5$
	He_{gr}	$1150{\cdot}7_8$	$1{\cdot}1567_8$	$7{\cdot}598_9$	$0{\cdot}078_3$
	H_β	$1189{\cdot}5_6$	$1{\cdot}1589_7$	$7{\cdot}610_4$	$0{\cdot}089_8$
	$Cd_{bl\,\mathrm{I}}$	$1205{\cdot}7_4$	$1{\cdot}1598_9$	$7{\cdot}615_3$	$0{\cdot}094_7$
	He_{bl}	$1229{\cdot}3_3$	$1{\cdot}1612_1$	$7{\cdot}622_2$	$0{\cdot}101_6$
	$Cd_{bl\,\mathrm{II}}$	$1239{\cdot}1_6$	$1{\cdot}1618_0$	$7{\cdot}625_3$	$0{\cdot}104_7$
	He_v	$1300{\cdot}5_2$	$1{\cdot}1654_6$	$7{\cdot}644_5$	$0{\cdot}123_9$
50-cm-Kammer	Hg_v	$1336{\cdot}9_1$	$1{\cdot}1677_6$	$7{\cdot}656_5$	$0{\cdot}135_9$
$C_g = 0{\cdot}10961_0$	He_r ⊕	$175{\cdot}4_6$	$1{\cdot}178_7$	$7{\cdot}521_0$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}10920_3$	H_α	$178{\cdot}6_4$	$1{\cdot}179_3$	$7{\cdot}524_3$	$0{\cdot}003_3$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}3304_6$	Cd_r	$182{\cdot}2_4$	$1{\cdot}180_3$	$7{\cdot}529_3$	$0{\cdot}008_3$
$\Phi = 7{\cdot}15_5$	D_3 ⊕	$200{\cdot}4_0$	$1{\cdot}184_4$	$7{\cdot}550_6$	$0{\cdot}029_6$
	Hg_{gr} ⊕	$216{\cdot}3_6$	$1{\cdot}188_5$	$7{\cdot}571_2$	$0{\cdot}050_2$
	Cd_{gr}	$233{\cdot}2_0$	$1{\cdot}193_0$	$7{\cdot}594_5$	$0{\cdot}073_5$
	He_{gr} ⊕	$236{\cdot}6_4$	$1{\cdot}193_9$	$7{\cdot}599_1$	$0{\cdot}078_1$
	H_β	$244{\cdot}6_2$	$1{\cdot}196_2$	$7{\cdot}610_8$	$0{\cdot}089_8$
	$Cd_{bl\,\mathrm{I}}$	$247{\cdot}9_4$	$1{\cdot}197_1$	$7{\cdot}615_4$	$0{\cdot}094_1$
	He_{bl}	$252{\cdot}8_1$	$1{\cdot}198_6$	$7{\cdot}622_9$	$0{\cdot}101_9$
	$Cd_{bl\,\mathrm{II}}$	$254{\cdot}8_2$	$1{\cdot}199_1$	$7{\cdot}625_7$	$0{\cdot}104_7$
	He_v ⊕	$267{\cdot}4_6$	$1{\cdot}203_0$	$7{\cdot}645_1$	$0{\cdot}124_1$
10-cm-Kammer	Hg_v ⊕	$274{\cdot}9_2$	$1{\cdot}205_3$	$7{\cdot}657_0$	$0{\cdot}136_0$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R [cm³]	$\mathfrak{D}$ [cm³]
$C_g = 0{\cdot}17872_7$	He_r	1417·4$_9$	1·8971$_6$	7·522$_5$	0·0000
$C_v = 0{\cdot}17796_5$	H_α	1443·3$_1$	1·8983$_5$	7·526$_4$	0·003$_9$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}4218_5$	Cd_r	1472·2$_1$	1·8996$_8$	7·530$_6$	0·008$_1$
$\Phi = 7{\cdot}53_5$	D_3	1619·0$_0$	1·9064$_7$	7·552$_4$	0·029$_9$
	Hg_{gr}	1747·9$_4$	1·9129$_6$	7·573$_2$	0·050$_7$
	Cd_{gr}	1883·8$_7$	1·9201$_8$	7·596$_2$	0·073$_7$
	He_{gr}	1911·7$_0$	1·9216$_7$	7·601$_0$	0·078$_5$
	H_β	1976·1$_1$	1·9252$_9$	7·612$_5$	0·090$_0$
	$Cd_{bl\,I}$	2002·9$_9$	1·9268$_2$	7·617$_4$	0·094$_9$
	He_{bl}	2042·2$_1$	1·9290$_4$	7·624$_4$	0·101$_9$
	$Cd_{bl\,II}$	2058·5$_8$	1·9300$_7$	7·627$_6$	0·105$_1$
	He_v	2160·4$_5$	1·9360$_9$	7·646$_8$	0·124$_3$
50-cm-Kammer	Hg_v	2220·8$_7$	1·9398$_8$	7·658$_8$	0·136$_3$
$C_g = 0{\cdot}21805_4$	He_r	342·4$_0$	2·300$_1$	7·523$_9$	0·0000
$C_v = 0{\cdot}21705_1$	H_α	348·6$_5$	2·301$_6$	7·528$_0$	0·004$_1$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}4659_0$	Cd_r	355·6$_3$	2·303$_3$	7·532$_3$	0·008$_4$
$\Phi = 7{\cdot}71_9$	D_3	391·0$_6$	2·311$_3$	7·553$_7$	0·029$_8$
	Hg_{gr}	422·2$_0$	2·319$_2$	7·574$_4$	0·050$_5$
	Cd_{gr}	455·0$_3$	2·327$_9$	7·597$_3$	0·073$_4$
	He_{gr}	461·7$_6$	2·329$_7$	7·602$_1$	0·078$_2$
	H_β	477·3$_4$	2·334$_2$	7·613$_9$	0·090$_0$
	$Cd_{bl\,I}$	483·8$_3$	2·336$_1$	7·618$_8$	0·094$_9$
	He_{bl}	493·2$_8$	2·338$_7$	7·625$_7$	0·101$_8$
	$Cd_{bl\,II}$	497·2$_2$	2·339$_8$	7·628$_7$	0·104$_8$
	He_v	521·8$_7$	2·347$_3$	7·648$_3$	0·124$_4$
10-cm-Kammer	Hg_v	536·4$_3$	2·351$_8$	7·660$_0$	0·136$_1$
$C_g = 0{\cdot}35864_0$	He_r ⊕	552·8$_2$	3·713$_7$	7·529$_5$	0·0000
$C_v = 0{\cdot}35653_7$	H_α	562·8$_9$	3·716$_0$	7·533$_4$	0·003$_9$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}5971_0$	Cd_r	574·1$_5$	3·718$_5$	7·537$_6$	0·008$_1$
$\Phi = 8{\cdot}25_7$	D_3 ⊕	631·3$_5$	3·731$_5$	7·559$_2$	0·029$_7$
	Hg_{gr}	681·6$_3$	3·744$_2$	7·580$_1$	0·050$_6$
	Cd_{gr}	734·6$_1$	3·758$_2$	7·603$_2$	0·073$_7$
	He_{gr} ⊕	745·4$_7$	3·761$_2$	7·608$_0$	0·078$_5$
	H_β	770·6$_0$	3·768$_3$	7·619$_7$	0·090$_2$
	$Cd_{bl\,I}$	781·0$_6$	3·771$_2$	7·624$_5$	0·095$_0$
	He_{bl}	796·3$_5$	3·775$_6$	7·631$_7$	0·102$_2$
	$Cd_{bl\,II}$	802·7$_1$	3·777$_4$	7·634$_7$	0·105$_2$
	He_v ⊕	842·4$_5$	3·789$_3$	7·654$_1$	0·124$_6$
10-cm-Kammer	Hg_v	865·9$_7$	3·796$_5$	7·666$_0$	0·136$_5$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	λ	Q	$\Delta n \cdot 10^3$	R [cm³]	$\mathfrak{D}$ [cm³]
$C_g = 0{\cdot}82363_7$	He_r ⊕	$1210{\cdot}1_6$	$8{\cdot}129_4$	$7{\cdot}543_1$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 0{\cdot}81482_2$	H_α	$1232{\cdot}1_7$	$8{\cdot}134_3$	$7{\cdot}546_9$	$0{\cdot}003_8$
$\sqrt{C_v} = 0{\cdot}9026_6$	Cd_r	$1256{\cdot}8_4$	$8{\cdot}140_0$	$7{\cdot}551_4$	$0{\cdot}008_3$
$\Phi = 9{\cdot}56_8$	D_3 ⊕	$1382{\cdot}0_0$	$8{\cdot}168_1$	$7{\cdot}573_3$	$0{\cdot}030_2$
	Hg_{gr} ⊕	$1491{\cdot}9_4$	$8{\cdot}195_3$	$7{\cdot}594_2$	$0{\cdot}051_0$
	Cd_{gr}	$1607{\cdot}9_0$	$8{\cdot}225_9$	$7{\cdot}617_6$	$0{\cdot}074_5$
	He_{gr} ⊕	$1631{\cdot}6_1$	$8{\cdot}232_1$	$7{\cdot}622_3$	$0{\cdot}079_2$
	$Cd_{bl\,I}$	$1709{\cdot}4_5$	$8{\cdot}253_8$	$7{\cdot}638_9$	$0{\cdot}095_8$
	He_{bl}	$1724{\cdot}9_4$	$8{\cdot}263_5$	$7{\cdot}646_3$	$0{\cdot}103_2$
	$Cd_{bl\,II}$	$1756{\cdot}8_6$	$8{\cdot}267_5$	$7{\cdot}649_4$	$0{\cdot}106_3$
	He_v ⊕	$1843{\cdot}7_1$	$8{\cdot}292_9$	$7{\cdot}668_7$	$0{\cdot}125_6$
10-cm-Kammer	Hg_v ⊕	$1895{\cdot}1_4$	$8{\cdot}308_6$	$7{\cdot}680_6$	$0{\cdot}137_5$
$C_g = 2{\cdot}1251_0$ [1])	He_r △	$283{\cdot}8_6$	$18{\cdot}99_0$	$7{\cdot}567_9$	$0{\cdot}0000$
$C_v = 2{\cdot}06659_8$	H_α	$289{\cdot}0_3$	$19{\cdot}00_2$	$7{\cdot}571_9$	$0{\cdot}004_0$
$\sqrt{C_v} = 1{\cdot}437_6$	Cd_r	$294{\cdot}8_3$	$19{\cdot}01_6$	$7{\cdot}576_7$	$0{\cdot}008_8$
$\Phi = 11{\cdot}93_8$ [2])	D_3 △	$324{\cdot}1_2$	$19{\cdot}07_7$	$7{\cdot}598_4$	$0{\cdot}030_5$
	Hg_{gr} △	$349{\cdot}8_6$	$19{\cdot}13_8$	$7{\cdot}619_4$	$0{\cdot}051_5$
	Cd_{gr}	$377{\cdot}0_6$	$19{\cdot}21_0$	$7{\cdot}643_7$	$0{\cdot}075_8$
	He_{gr} △	$382{\cdot}6_2$	$19{\cdot}22_5$	$7{\cdot}648_6$	$0{\cdot}080_7$
	$Cd_{bl\,I}$	$400{\cdot}8_2$	$19{\cdot}27_3$	$7{\cdot}665_0$	$0{\cdot}097_2$
	He_{bl}	$408{\cdot}6_6$	$19{\cdot}29_5$	$7{\cdot}672_4$	$0{\cdot}104_5$
	$Cd_{bl\,II}$	$411{\cdot}9_3$	$19{\cdot}30_5$	$7{\cdot}675_7$	$0{\cdot}107_8$
	He_v △	$432{\cdot}2_7$	$19{\cdot}36_3$	$7{\cdot}695_4$	$0{\cdot}127_5$
1-cm-Kammer	Hg_v △	$444{\cdot}3_4$	$19{\cdot}40_0$	$7{\cdot}707_7$	$0{\cdot}139_9$
	He_r	$2826{\cdot}7_5$	$18{\cdot}989_1$	$7{\cdot}567_6$	—
	H_α	$2877{\cdot}9_9$	$18{\cdot}999_4$	$7{\cdot}571_3$	$0{\cdot}003_7$
	Cd_r	$2935{\cdot}4_2$	$19{\cdot}011_4$	$7{\cdot}575_5$	$0{\cdot}007_9$
	D_3	$3227{\cdot}3_7$	$19{\cdot}075_0$	$7{\cdot}597_8$	$0{\cdot}030_2$
	Hg_{gr}	$3483{\cdot}6_7$	$19{\cdot}136_0$	$7{\cdot}618_7$	$0{\cdot}051_1$
	Cd_{gr}	$3754{\cdot}7_3$	$19{\cdot}208_9$	$7{\cdot}643_3$	$0{\cdot}075_7$
	He_{gr}	$3810{\cdot}1_4$	$19{\cdot}223_5$	$7{\cdot}648_3$	$0{\cdot}080_7$
	$Cd_{bl\,I}$	$3991{\cdot}4_2$	$19{\cdot}271_9$	$7{\cdot}664_7$	$0{\cdot}097_1$
	He_{bl}	$4069{\cdot}4_4$	$19{\cdot}293_8$	$7{\cdot}672_1$	$0{\cdot}104_5$
	$Cd_{bl\,II}$	$4101{\cdot}7_9$	$19{\cdot}302_4$	$7{\cdot}675_1$	$0{\cdot}107_5$
	He_v	$4305{\cdot}1_2$	$19{\cdot}364_3$	$7{\cdot}695_7$	$0{\cdot}128_1$
10-cm-Kammer ⊕	Hg_v	$4425{\cdot}0_3$	$19{\cdot}400_0$	$7{\cdot}707_7$	$0{\cdot}140_1$
PULFRICHsches Refraktometer	D_3	—	$19{\cdot}07_8$	$7{\cdot}598_5$	—

[1]) Die Ausführung dieser beiden Messungen erfolgte 1 Jahr später als die der übrigen. [2]) Die pyknometrische Dichtemessung ergab ein Δd von $0{\cdot}1222_0 \pm 0{\cdot}0_41$.

schiedene Konzentrationen und Wellenlängen zusammengestellt[1])[2]). Die erste Spalte enthält die Angabe der Konzentration der Lösungen, das aus den in Mitt. XLVII angegebenen Messungen graphisch interpolierte Molvolumen, ferner die Bezeichnung der Kammer, mit der die endgültige Feinmessung geschah. In der dritten Spalte sind die für die in der zweiten Rubrik verzeichneten Wellenlängen (vgl. Tabelle 2) gefundenen[3]) Streifenzahlen Q angegeben. Die zugehörigen auf Vakuum bezogenen Δn-Werte zeigt die vierte Vertikalreihe. In der nächsten Spalte sind die damit berechneten R-Werte zu finden. Die auf R_{He_r} bezogenen Äquivalentdispersionen $\mathfrak{D}$ können der letzten Spalte entnommen werden. Die Richtigkeit der Dispersionsmessungen an Lösungen mit mehr als 2000 Streifen wurde jeweils durch die Konstanz des Kammerlängenverhältnisses bewiesen.

In den Fig. 1 und 2 ist der Konzentrationsverlauf der Äquivalentrefraktion in Abhängigkeit von C_g dargestellt. Zum Vergleich sind auch die mit der ersten, primitiven Drehkammer von W. Geffcken und D. Price (XXXIX) erzielten Meßpunkte eingezeichnet[4]). Um einen Überblick über den gesamten Konzentrationsgang zu geben sind in diese Figuren auch die im hiesigen Institut mit anderen Hilfsmitteln ausgeführten Messungen[5]) eingetragen. Die Umrechnung der älteren Resultate auf Vakuum geschah folgendermaßen:

$$R_{\text{Vak.}} = \varphi_{0\,\text{Vak.}}\Phi + \frac{1000}{C_r}\left\{\varphi'_{0\,\text{Vak.}}\Delta n_{\text{Vak.}} + \varphi''_{0\,\text{Vak.}}(\Delta n_{\text{Vak.}})^2\right\}.$$

Nun ist $n_{0\,\text{Vak.}} = n_0 n_L = n_0(1 + V_L) = n_0 + n_0 V_L$[6]).

Da ferner $\varphi_{t\,\text{Vak.}} = \varphi_0 + \varphi'_0 n_0 V_L$ usw. ist, ergibt sich für

$$R_{\text{Vak.}} = R_L + \left(n_0\Phi + \frac{1000}{C_r}\Delta n\right)\varphi'_0 V_L, \tag{12}$$

[1]) Wegen der Reinheit der untersuchten Salze vgl. die vorhergehende Mitteilung. Betr. Fehlerdiskussion vgl. XXIX. S. 182 ff. Die Lichtwege in den Kammern wurden auf optischem Wege aus dem Verhältnis der Streifenzahlen gewonnen. Die auf diese Weise abgeleitete wirksame Länge der 1-cm-Kammer stimmte einerseits vorzüglich mit der mechanisch gemessenen überein, andererseits decken sich die mit ihr erhaltenen Absolutwerte für Δn mit den Werten, die mit einem Pulfrichschen Refraktometer erzielt wurden. [2]) Eine zeichnerische Darstellung einiger Kurven findet sich in XXIX, S. 187 und 188. [3]) Die Streifenbruchteile sind Mittelwerte aus mindestens drei Ablesungen. Die maximale Abweichung von diesen Mittelwerten beträgt höchstens einige Hundertstel Streifen. Wegen der Bestimmung der ganzen Streifenzahlen vgl. S. 17. [4]) Die Kammerlänge wurde von den Autoren durch Anpassung des Absolutwertes ihrer Messungen an den in Tabelle 3b für NH_4NO_3 mitgeteilten Wert berechnet. [5]) Eine ausführliche Kritik der Ergebnisse anderer Autoren ist bei K. Fajans und H. Kohner (XIV) zu finden. [6]) Der Index L bezieht sich auf Luft.

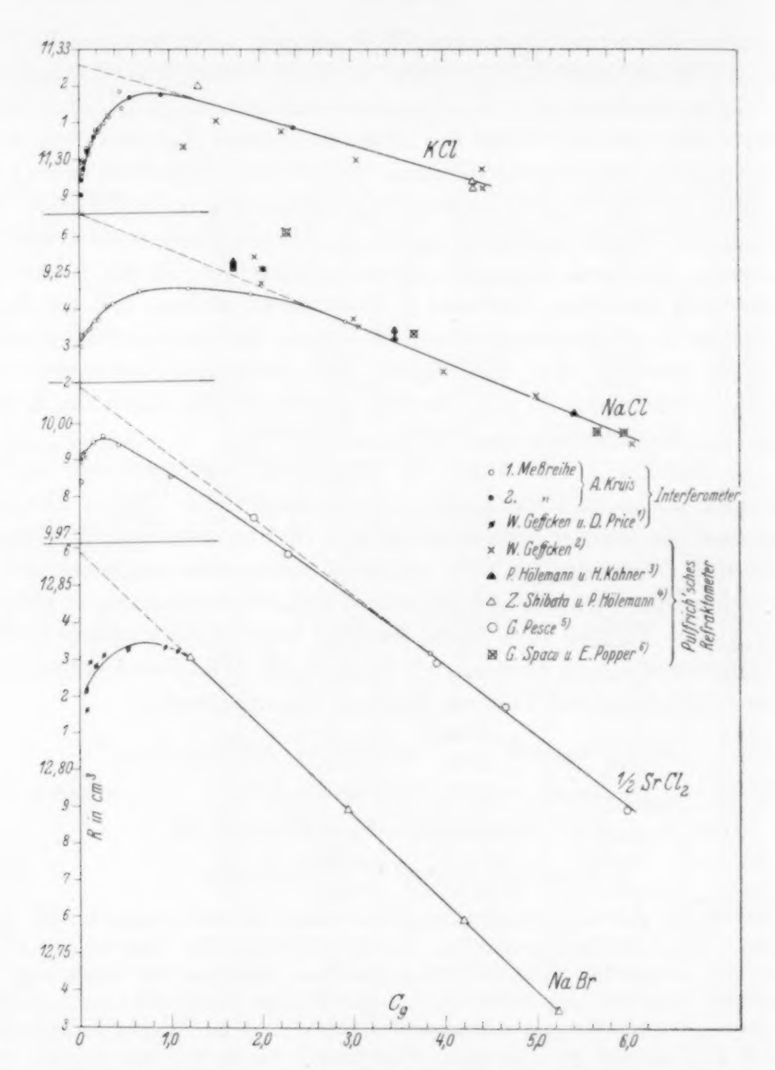


Fig. 1. Die Abhängigkeit der scheinbaren Äquivalentrefraktion von der Konzentration bei 25·00°[7]).

[1]) Geffcken, W. und Price, D., XXXIX. [2]) Geffcken, W., XI. [3]) Hölemann, P. und Kohner, H., XIX. [4]) Shibata, Z. und Hölemann, P., XX. [5]) Pesce, G., XXII. [6]) Spacu, G. und Popper, E., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 460. [7]) Die Meßpunkte bei *NaBr* wurden nicht auf Vakuum umgerechnet.

da alle Glieder höherer Ordnung vernachlässigbar klein sind[3]).

Fig. 3 diene zum Vergleich der eigenen mit der unlängst von BRODSKY und Mitarbeitern[4]) aufgestellten Refraktionskurve von *KCl*. Die Autoren bestimmten die Brechungsindices der Lösungen von 0·01 bis 1·1 norm. mit einem Zeissschen Flüssigkeitsinterferometer, von 0·8 bis 1·5 norm. mit dem üb-

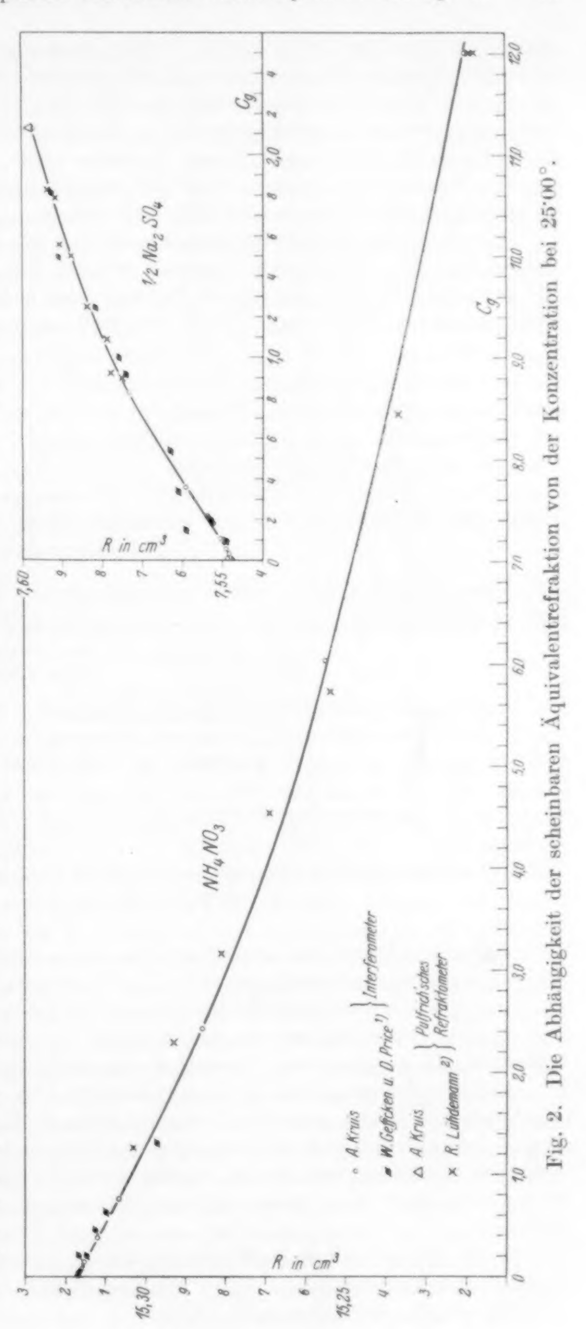


Fig. 2. Die Abhängigkeit der scheinbaren Äquivalentrefraktion von der Konzentration bei 25·00°.

[1]) GEFFCKEN, W. und PRICE, D., XXXIX. [2]) LÜHDEMANN, R., XLII. [3]) Die Vakuumkorrektur bewirkt innerhalb der Meßgenauigkeit des PULFRICHschen Refraktometers nur eine Parallelverschiebung, die bei *KCl* 0·007 cm³, bei *NaCl* 0·005 cm³, bei $^1/_2$ $SrCl_2$ 0·004 cm³, bei NH_4NO_3 0·011 cm³ und bei $^1/_2$ Na_2SO_4 0·003 cm³ beträgt. Auf die Ionenrefraktionen hat dies keinen die Fehlergrenze derselben überschreitenden Einfluß. [4]) BRODSKY, A. E. und FILIPPOWA, N. S., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 227; **26** (1933) 399. BRODSKY, A. E. und SCHERSCHEWER, J. M., Z. physik. Chem. (B) **26** (1933) 412 und Acta phys. chim. URSS **3** (1935) 685.

lichen Pulfrichschen Refraktometer. Infolge des geringen Kompensationsbereiches (etwa 180 Streifen) des verwendeten Interferometers ermittelten sie den von Lösungen mit Konzentrationen größer als 0·15 norm. erzeugten Gangunterschied stufenweise, indem die betreffenden Lösungen gegen eine jeweils verdünntere und die verdünnteste direkt gegen Wasser gemessen wurde. Die Werte für das Molvolumen wurden neben einigen eigenen Messungen hauptsächlich der Arbeit von W. Geffcken und D. Price (XXXIX) entnommen.

Die angegebene Refraktionskurve stimmt aber mit unserer nur in dem kleinen Bereich von 0·05 bis 0·3 norm. überein[1]), nämlich dort, wo die von den Autoren mit der 4-cm-Kammer beobachteten Streifenzahlen nicht zu klein waren und die Gangunterschiede direkt gegen Wasser ermittelt wurden. Sowohl nach kleineren

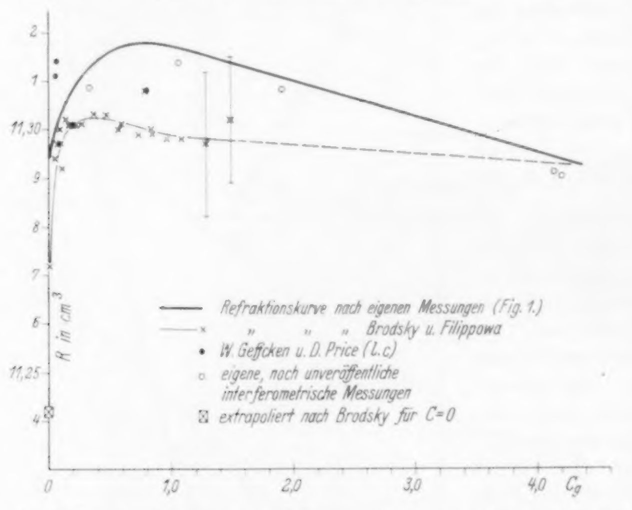


Fig. 3. Vergleich der von Brodsky und Filippowa aufgestellten Refraktionskurve von *KCl* mit der eigenen.

als auch nach größeren Konzentrationen hin treten erhebliche Abweichungen von dem von uns festgestellten Kurvenverlauf auf. Der Abfall der Refraktion zwischen 0·1 norm. und $C = 0$ ist ungefähr fünfmal so groß, wie der aus unseren Messungen sich ergebende, was auf dem starken Abbiegen der Brodskyschen H-Kurve bei höheren Verdünnungen beruht, während die von uns beobachtete H-Kurve zwischen $\sqrt{C_v} = 0{\cdot}5$ und 0·1 einen linearen Verlauf besitzt[2]). Da unsere Messungen in dem erwähnten Gebiet aber mindestens zehnmal genauer sind (50-cm-Kammer gegenüber 4-cm-Kammer), und da ferner das von den russischen Autoren gefundene Abbiegen an einen hyperbolischen Verlauf erinnert[3]), wie er in diesem Fall durch Fehler bedingt sein kann, halten wir den erwähnten starken Abfall für nicht reell.

[1]) Ein Unterschied in den Absolutwerten bis zu 0·005 cm³ (vgl. XXIX) liegt innerhalb der Fehlergrenzen. [2]) Siehe auch XXIX, S. 187, Fig. 2. [3]) Vgl. z. B. Fajans, K. und Kohner, H., XIV.

Die Abweichungen der Kurven oberhalb 0·3 norm. liegen außerhalb der beiderseitigen Meßgenauigkeit. Die hervorgehobene, gute Übereinstimmung ihrer Werte mit den drei, in Fig. 3 ebenfalls eingetragenen Punkten von W. GEFFCKEN und D. PRICE (XXXIX) darf nicht als Stütze für die Richtigkeit ihrer Ergebnisse angesehen werden, denn jene sind besonders unsicher, was die Autoren durch den kleinen Druck der 3. Dezimale von R für KCl andeuteten. Die mit den möglichen Fehlergrenzen eingezeichneten, mit dem PULFRICHschen Refraktometer gewonnenen Punkte bei 1·3 und 1·5 norm. verbürgen ebenfalls die Richtigkeit der interferometrischen Messungen nicht. Die von den Autoren aufgestellte Refraktionskurve kann den Tatsachen nicht entsprechen, denn selbst wenn wir die von uns für die D_3-Linie bei den Meßpunkten um 1 norm. mit der 1-cm-Kammer bestimmten Streifenzahlen um Eins erniedrigen würden, lägen die BRODSKYschen Werte weit außerhalb der Fehlergrenze zu hoch. Gegen eine Erniedrigung sprechen aber alle S. 17 f. hervorgehobenen Kriterien [1]). Endlich sei noch erwähnt, daß die BRODSKYsche Refraktionskurve dem in früheren Arbeiten oberhalb 2 norm. sichergestellten Refraktionsgang (vgl. Fig. 1) widerspricht. Wegen der auch bei $NaCl$ vorliegenden Unstimmigkeit [2]) und der von BRODSKY und Mitarbeitern vorgeschlagenen Deutung der Refraktionsgänge sei auf die Diskussion von K. FAJANS und W. GEFFCKEN [3]) sowie auf eine spätere Arbeit [4]) verwiesen.

In bezug auf die im verdünnten Gebiet beobachteten refraktometrischen Effekte [5]) lassen sich die untersuchten Elektrolyte in drei Gruppen einteilen.

---

[1]) Die mit einer neu gebauten Metallkammer ermittelten und in Fig. 3 aufgenommenen Meßpunkte stimmen mit den mit der Glaskammer (KRUIS, A. und GEFFCKEN, W., XXVI) bestimmten bis auf einen Fehler im Absolutwert von 0·003 cm^3 überein. [2]) Vgl. dazu GEFFCKEN, W. und KRUIS, A., Sow. Phys. **5** (1934) 155. [3]) FAJANS, K. und GEFFCKEN, W., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 428 und Sow. Phys. **5** (1934) 160. [4]) Kruis, A., Mitt. LI. [5]) Hinsichtlich der Beurteilung von Messungen früherer Autoren im verdünnten Gebiet (DIJKEN, HALLWACHS und KOHLRAUSCH) kann auf XXIX verwiesen werden. Es wurden dort und von K. FAJANS und W. GEFFCKEN (Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 428) auch die Resultate von BRODSKY und Mitarbeitern ausführlich diskutiert.

R. CRAIG und C. L. A. SCHMIDT (Austral. J. exper. Biol. a. med. Sci. **9** (1932) 33) beschäftigten sich mit der interferometrischen Untersuchung (Zeiss'sches Flüssigkeitsinterferometer) von Elektrolyten, Aminosäuren und Proteinen bei 25° meist unterhalb 0·1 norm. Die Autoren geben ihre Messungen, mit Ausnahme von HCl, Oxalsäure und Dichloressigsäure, in Form von graphischen Darstellungen kleinen Maßstabes wieder. Die von ihnen erreichte Genauigkeit ist kleiner als die von uns erzielte.

Auf Grund von interferometrischen Messungen mit einer 1-cm-Kammer an $NaCl$-Lösungen im Bereiche von $0{\cdot}0_2 2 - 0{\cdot}0_3 1$ norm. (WALKE, H. J., Philos. Mag. (7) **20** (1935) 32) glaubt F. H. NEWMAN (Philos. Mag. (7) **17** (1934) 1072) eine deutliche Änderung der Äquivalentrefraktion bei etwa $0{\cdot}0_3 5$ norm. und damit ein Anzeichen vollständiger Dissoziation gefunden zu haben. Nach der in XXIX, S. 182 mitgeteilten Fehlerdiskussion erscheint es indes ganz unmöglich, bei diesen geringen Konzentrationen noch Feinheiten der Refraktionskurve feststellen zu können.

1. Die Alkalihalogenide $NaCl$, KCl und $NaBr$[1]) (vgl. XXIX und XXXIX) weisen bei etwa 1 norm. ein Maximum auf. Bei allen drei Salzen besitzt der Unterschied in den Refraktionswerten für $C = 0$, die sich einerseits durch lineare Extrapolation des annähernd geradlinigen Verlaufes bei Konzentrationen über 2 norm. und andererseits durch Extrapolation des im verdünnten Gebiet festgestellten Ganges ergeben, einen innerhalb der Fehlergrenze gleichen Betrag von etwa 0·03 bis 0·04 cm³. Bei $SrCl_2$ scheint das Maximum bei einer kleineren Konzentration zu liegen, etwa bei 0·3 norm. Die Lage dieses Maximums und der Abfall der Refraktion nach größeren Verdünnungen hin kann jedoch infolge der Unsicherheit im Verlauf des Molvolumens noch nicht genau angegeben werden. Auch bei $^1/_2\, SrCl_2$ dürfte der bisher angenommene Refraktionswert für unendliche Verdünnung, der durch geradlinige Extrapolation der Messungen über 2 norm. erhalten wurde, um höchstens 0·03 cm³ zu hoch sein[2]).

2. Der Verlauf der Refraktion bei NH_4NO_3 ist im Bereiche von 0·01 bis etwa 3 norm. annähernd linear. Zwischen 3 und 6 norm. findet, wie schon R. Lühdemann festgestellt hat, eine allmähliche Abschwächung des negativen Ganges statt, so daß die Neigung des zwischen 6 und 12 norm. wieder annähernd linearen Ganges nur etwa die Hälfte der zwischen 0·1 und 3 norm. gefundenen ($-$ 0·013 cm³/C_g) beträgt.

3. Die von R. Lühdemann (XLII) bei Na_2SO_4 beobachtete Zunahme der Refraktion mit steigender Konzentration konnte bestätigt werden. Mit zunehmender Verdünnung wird der Gang etwas steiler. Die Kurve zeigt eine in ihrem gesamten Verlauf merkliche Durchkrümmung.

Durch Extrapolation der Kurven in Fig. 1 und 2 ergeben sich für unendliche Verdünnung folgende Refraktionswerte für die D_3-Linie, deren Absolutwerte auf etwa 0·005 cm³ sicher sein dürften.

---

[1]) Die optischen Messungen an $NaBr$ von W. Geffcken und D. Price (XXXIX) waren sicher genauer als die an KCl, können aber nicht mit den hier mitgeteilten an Zuverlässigkeit verglichen werden und müssen deshalb als vorläufig gelten. [2]) Die mit der angewandten, verfeinerten Meßmethodik oberhalb 1 norm. feststellbaren Neigungen der Refraktionsgänge erlauben eine noch sichere Entscheidung zugunsten der Nichtadditivität der Refraktionswerte bei verschiedenen Konzentrationen als sie bereits mit früheren, weniger genauen Messungen möglich war. So ist z. B. $\Delta R/\Delta C$ bei $SrCl_2 > \Delta R/\Delta C$ bei $NaCl$. Vgl. dazu Fajans, K. und Lühdemann, R., XLIII.

Tabelle 4. Refraktionswerte für die D_3-Linie bei 25·00° und $C = 0$.

	$NaCl$	KCl	$NaBr$	$^1/_2\ SrCl_2$	NH_4NO_3	Na_2SO_4
Extrapolation d. Verlaufes im verdünnten Gebiet .	$9{\cdot}23_2$	$11{\cdot}29_6$	$12{\cdot}82_5$	$9{\cdot}99_0$	$15{\cdot}31_7$	$7{\cdot}54_7$
Lineare Extrapolation des Verlaufes über 2 norm.	$9{\cdot}26_5$	$11{\cdot}32_5$	$12{\cdot}86_0$	$10{\cdot}01_0$	15·31 [1])	7·56 [2])

Äquivalentrefraktionen für gelöste Ionen bezogen auf $R_{Na^+} = 0{\cdot}200$.

$Na^+ = 0{\cdot}200$ $\quad Cl^- = 9{\cdot}03_2$

$K^+ = 2{\cdot}26_4$ $\quad Br^- = 12{\cdot}62_5$

$^1/_2\ Sr^{2+} = 0{\cdot}95_8$ $\quad ^1/_2\ SO_4^{2-} = 7{\cdot}34_7$

Wegen der eventuell notwendigen Korrekturen an den Einzelwerten der Ionenrefraktionen, welche die refraktometrischen Effekte im verdünnten Gebiet bedingen, kann auf die Diskussion von K. Fajans und R. Lühdemann (XLIII) verwiesen werden. Eine Deutung der Refraktionsgänge im verdünnten Gebiet erfolgt in der anschließenden LI. Mitteilung.

V. Die Abhängigkeit der Äquivalentdispersion von der Konzentration.

In den Fig. 4, 5 und 6 sind die in Tabelle 3b berechneten Werte der Äquivalentdispersion für die Salze $NaCl$, NH_4NO_3 und Na_2SO_4 in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Sowohl bei $NaCl$ und Na_2SO_4 als auch bei KCl und $SrCl_2$ läßt sich der Verlauf der Dispersion mit der Konzentration in dem bis jetzt untersuchten Konzentrationsbereich gut durch gerade Linien wiedergeben. Bei NH_4NO_3 wird der Dispersionsgang [3]) mit steigender Konzentration merklich schwächer [4]).

[1]) Nach Lühdemann, R., XLII. [2]) Durch lineare Extrapolation des Ganges zwischen 1 und 2 norm. gewonnen. [3]) Im folgenden wird unter Dispersions- bzw. Refraktionsgang immer der Gang der Dispersion bzw. Refraktion in Abhängigkeit von der Konzentration verstanden. [4]) Der Dispersionsgang läßt sich bis zu Konzentrationen von etwa 0·05 norm. hinab mit erheblicher Sicherheit beurteilen, wenn man folgendes beachtet. Zeigen bei einer Konzentration die Meßpunkte für alle Wellenlängen annähernd die gleiche Abweichung von der vermutlich richtigen Kurve, so ist offenbar nur der Bezugswert der Refraktion für He_r falsch und darf deshalb entsprechend korrigiert werden. Bei NH_4NO_3 wurde die Refraktion für He_r um folgende Beträge erhöht:

$C_c = 0{\cdot}009842_5$ um $0{\cdot}0_222$ cm³ entspricht Q_{He_r} 0·03 Streifen oder 1·2 T. T.
$C_c = 0{\cdot}02087_4$ „ $0{\cdot}0_217$ „ „ Q_{He_r} 0·05 „ „ 2·0 T. T.
$C_c = 0{\cdot}042887_5$ „ $0{\cdot}0_36$ „ „ Q_{He_r} 0·03 „ „ 1·2 T. T.

Je größer der Unterschied in den Wellenlängen ist, für welche die Diffe-

Die einzelnen Meßpunkte weichen von den gezogenen Kurven höchstens um einige Einheiten der 4. Dezimale ab und liegen durchwegs innerhalb der nach S. 20 für die drei benützten Kammerlängen berechneten und in Fig. 4 wiedergegebenen Fehlerfläche. Die Meßgenauigkeit von Δn für die angegebenen Wellenlängen beträgt demnach bei der 50-cm-Kammer $0{\cdot}0_7 2$, bei der 10-cm-Kammer $0{\cdot}0_6 1$. Die mit der hier angewandten Meßmethode festgestellten Konzentrationsgänge der Äquivalentdispersionen sind also mit keinem größeren relativen Fehler behaftet als die der Molrefraktion.

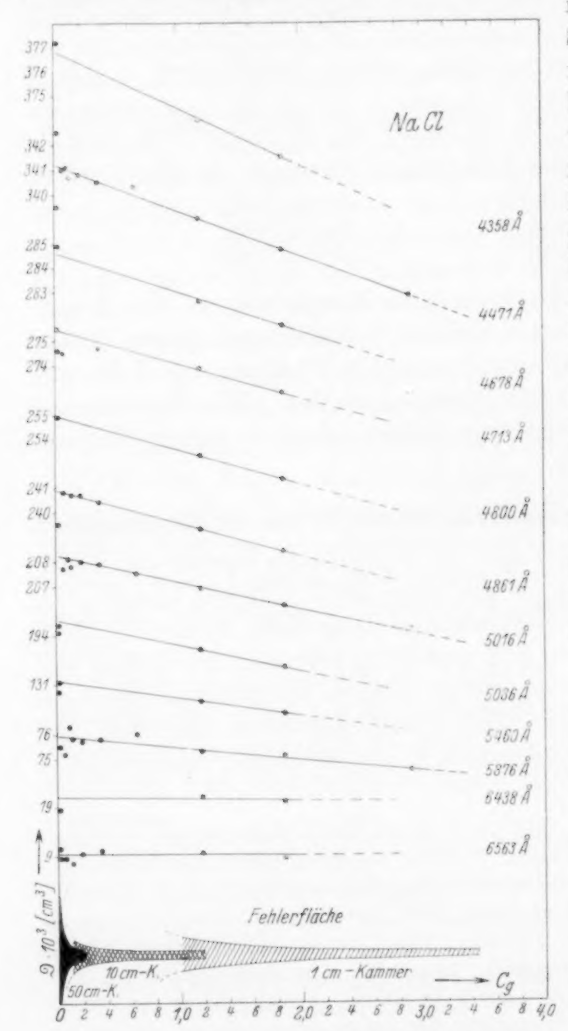


Fig. 4. Die scheinbare Äquivalentdispersion von *NaCl* ($\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{667{\cdot}8}$) in Abhängigkeit von der Konzentration.

Bei den Salzen *NaCl*, *KCl*, $SrCl_2$ und NH_4NO_3 nimmt die Dispersion mit steigender Konzentration ab ($\Delta\mathfrak{D}/\Delta C < 0$, „negativer Dispersionsgang"), während sie bei Na_2SO_4 ansteigt („positiver Dispersionsgang"). Ein Vergleich der Konzentrationsdifferenz der Refraktionswerte bei den verschiedenen Elektrolyten gebildet wurde, desto stärker ist die Neigung der Dispersionsgänge und desto leichter können z. B. Abweichungen von der Linearität festgestellt werden (vgl. die Kurven von NH_4NO_3).

tionsgänge der Dispersion mit denen der Refraktion ergibt folgendes: Das bei den Halogeniden im Refraktionsgang auftretende Maximum findet sich im Dispersionsgang nicht angedeutet[1]). Dagegen ist eine weitgehende Analogie zwischen dem Charakter der Dispersionsgänge und dem der über 1 norm. beobachteten Refraktionsgänge festzustellen,

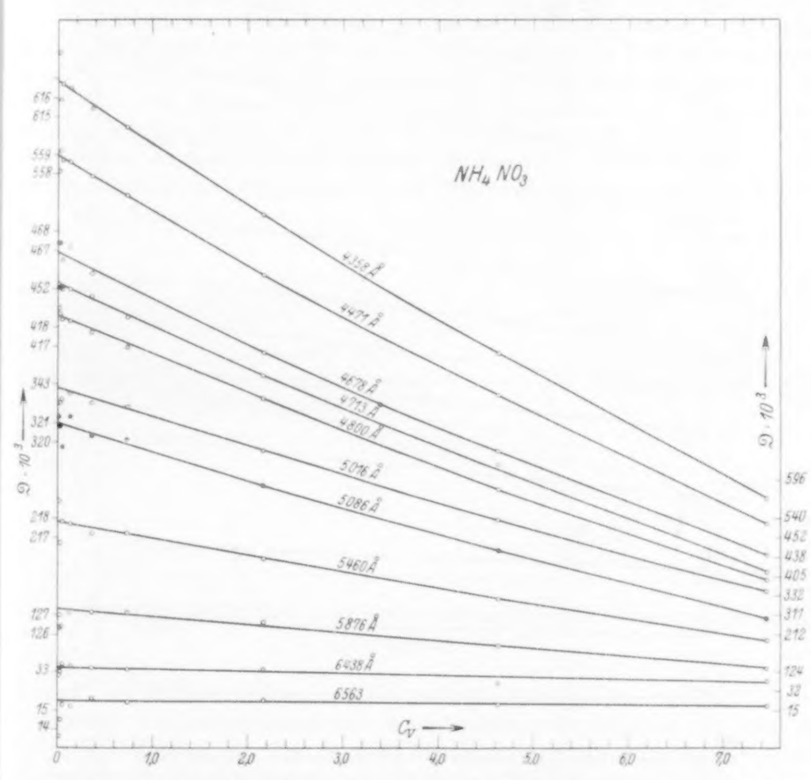


Fig. 5. Die Abhängigkeit der scheinbaren Äquivalentdispersion von NH_4NO_3 ($\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{667 \cdot 8}$) von der Konzentration bei 25·00°.

nicht nur hinsichtlich des Vorzeichens, sondern auch in bezug auf die Abstufung der Stärke dieser Gänge bei verschiedenen Elektrolyten. Zur Veranschaulichung der Steilheit der Dispersionsgänge der unter-

[1]) Daraus folgt nach der Dispersionstheorie rein qualitativ, daß die Dispersions- und Refraktionsgänge der obigen Salze nicht aus Veränderungen einer Bande erklärt werden können. Die quantitative Betrachtung in der folgenden Arbeit wird diese Folgerung bestätigen.

suchten Elektrolyte diene Fig. 7. Die in ihr gegen ν^2 aufgetragenen Neigungen der Dispersionsgänge $\Delta\mathfrak{D}/\Delta C_g$ dürften bis auf etwa $0{,}0_3 3$ cm³/C_g sicher sein. Die negativen Dispersionsgänge lassen

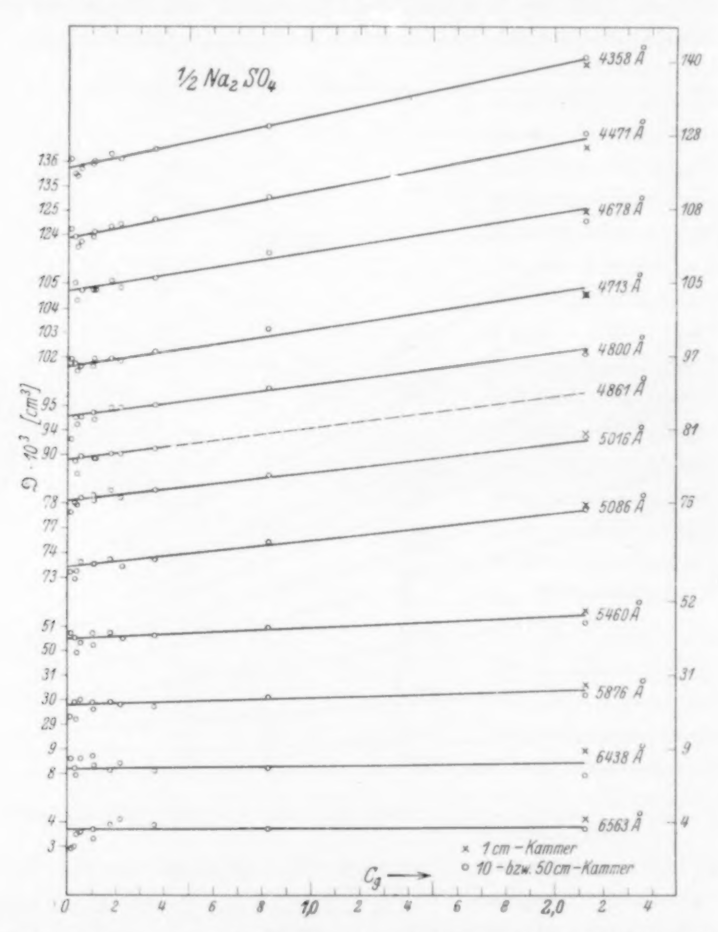


Fig. 6. Die Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Äquivalentdispersion von Na_2SO_4 bei 25·00° ($\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{667\cdot 8}$).

deutlich folgende Staffelung ihrer Kurven erkennen: $^1/_2$ $SrCl_2$, $NH_4NO_3 > NaCl > KCl$. Die erwähnte Analogie zwischen den Refraktions- und Dispersionsgängen wird durch Tabelle 5 erläutert, in der die Neigungen dieser bis jetzt untersuchten Gänge zusammengestellt sind.

Tabelle 5. Steilheit der Konzentrationsgänge von Refraktion (über 2 norm.) und Dispersion[1]) in cm^3/C_g.

	$^1/_2\ SrCl_2$	NH_4NO_3	$NaCl$	KCl	$^1/_2\ Na_2SO_4$ [2])
$\Delta R/\Delta C_g \cdot 10^2$	−1·9	−1·2	−1·0	−0·7	+1·8
$\Delta\mathfrak{D}/\Delta C_g \cdot 10^3$	−3·0	−2·4	−2·0	−1·6	+1·9

In Analogie zum Verhalten der Refraktion für die D_3-Linie ist zu erwarten, daß sich die Dispersion beim Übergang von der Lösung zum Kristall in derselben Richtung ändert wie beim Konzentrieren der Lösung. Daß dies der Fall ist, sei an Hand der Tabelle 6 gezeigt. Die für kristallisiertes *NaCl*, *KCl* und *RbCl* angegebenen Werte für $\mathfrak{D} = R_{He_v} - R_{D_3}$ wurden nach den von P. WULFF in XXXVIII aufgestellten Dispersionsformeln berechnet, während der Wert für $\mathfrak{D} = R_{Cd_{bl\,1}} - R_{D_3}$ für Na_2SO_4 einer direkten Messung von P. WULFF und D. SCHALLER (XXVII) ent-

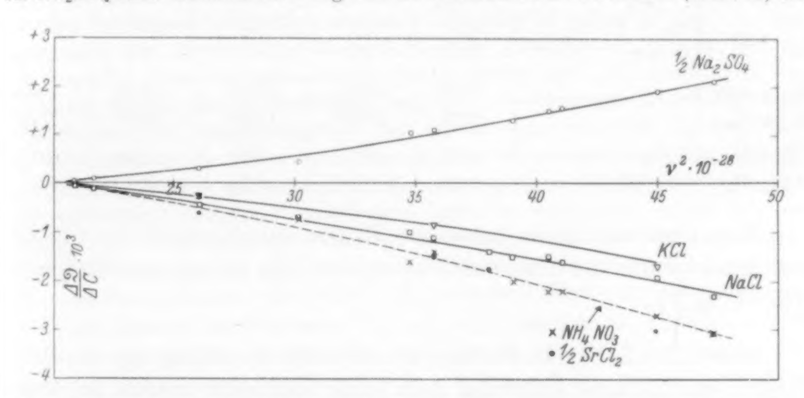


Fig. 7. Die Stärke der im Sichtbaren festgestellten Dispersions-Konzentrationsgänge in Abhängigkeit von ν^2.

stammt. Die entsprechenden, durch geradlinige Extrapolation der $\mathfrak{D}$-C-Kurven gewonnenen Äquivalentdispersionen bei unendlicher Verdünnung $\mathfrak{D}_0$ sind der Tab. 6, S. 66 entnommen. Das für *CsCl* nach Messungen von C. LÜBBEN im U.V.[3]) extrapolierte $\mathfrak{D}_0$, sowie das aus der Additivität der Ionendispersion bei unendlicher Verdünnung (S. 66) abgeschätzte $\mathfrak{D}_0$ von *RbCl* ist noch ziemlich unsicher. Zum Vergleich mit den Dispersionsdifferenzen sind in Tabelle 6 auch die Unterschiede zwischen der Refraktion des Kristalles und der Lösung für $C = 0$ angegeben. Ganz analog der Refraktionsänderung der Alkalihalogenide beim Übergang von der Lösung zum Kristall scheint sich bei *CsCl* auch in der Größe der Dispersionsabnahme ein Einfluß des Gittertyps bemerkbar zu machen[4]). In Ermangelung

[1]) $\mathfrak{D} = R_{447{\cdot}1} - R_{667{\cdot}8\ m\mu}$. — Die für NH_4NO_3 angegebenen Zahlen gelten nur für das Konzentrationsgebiet unterhalb 3 norm. Oberhalb dieser Konzentration wird sowohl der Refraktions- als auch der Dispersionsgang schwächer. [2]) Zwischen 1 und 2 norm. [3]) Vgl. die nachfolgende Mitt. I. von KRUIS, A. und GEFFCKEN, W. [4]) FAJANS, K., IV und WULFF, P., XXXVIII.

genauer Dispersionsangaben im sichtbaren Bereich für *RbCl* und *CsCl* sei eine nähere Diskussion der gefundenen Effekte für später vorbehalten. Bei Na_2SO_4 ist die Dispersion des Kristalles größer als die der Lösung.

Tabelle 6. Änderung der Äquivalentdispersion beim Übergang von der unendlich verdünnten Lösung ($C_v = 0$) zum Kristall.

	NaCl	*KCl*	*RbCl*	*CsCl*	$^1/_2 Na_2SO_4$
Kristall Φ [cm³]	26·97	37·49	43·14	42·19	53·31
Kristall C_v „	$37{\cdot}10_6$	26·68	23·18	23·70	$18{\cdot}75_8$
Kristall $\mathfrak{D}$ „	$0{\cdot}18_6$	0·240	$0{\cdot}27_2$	$0{\cdot}31_3$	$0{\cdot}1_3$
Lösung $\mathfrak{D}_0$ [cm³]	$0{\cdot}265_1$	$0{\cdot}287_5$	$(0{\cdot}3_7)$	(0·60)	$0{\cdot}064_7$
$\Delta\mathfrak{D} = \mathfrak{D}_{\text{Krist.}} - \mathfrak{D}_0$	$-\,0{\cdot}07_9$	$-\,0{\cdot}04_7$	(− 0·10)	(− 0·29)	$+\,0{\cdot}06_5$
$\frac{\Delta\mathfrak{D}}{\Delta C_v} \cdot 10^3$ Lsg. → Krist.	− 2·1	− 1·8	$(-\,6{\cdot}_5)$	(− 12·0)	+ 3·5
$\frac{\Delta\mathfrak{D}}{\Delta C_v} \cdot 10^3$ Lösung	− 1·4	− 1·5	—	− 1·8	+ 1·8
$R_{\text{Krist.}}$ [cm³]	8·52	10·83	12·55	15·20	7·48
R_0 [cm³]	$9{\cdot}23_2$	$11{\cdot}29_7$	12·85	15·60	$7{\cdot}54_7$
$\Delta R = R_{\text{Krist.}} - R_0$	− 0·71	− 0·37	− 0·30	− 0·40	− 0·07
$\Delta\mathfrak{D}/\Delta R$	+ 0·11	+ 0·13	$(+\,0{\cdot}3_3)$	$(+\,0{\cdot}7_2)$	− 0·9

Eine Deutung der festgestellten Dispersions-Konzentrationsgänge vom Standpunkt der Dispersionstheorie erfolgt in der anschließenden Mitteilung II.

Herrn Prof. Dr. K. Fajans bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein gütiges Interesse und seine fördernde Kritik zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. phil. hab. W. Geffcken danke ich für seine freundliche Mithilfe bei der Durchführung dieser Arbeit. Der Justus v. Liebig-Gesellschaft sei hier für die Gewährung eines Stipendiums, das mir die Ergänzung dieser Arbeit ermöglichte, ergebenst gedankt, desgleichen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, deren Eigentum das hier verwendete Interferometer ist.

Physikalisch-chemisches Institut an der Universität München.

Die Äquivalentdispersion von starken Elektrolyten in Lösung.

II. Die physikalische Deutung der beobachteten Effekte[1]).

Von

A. Kruis und **W. Geffcken.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 36.)

1. Die in Mitt. XLVIII festgestellte Abnahme der Dispersion von $NaCl$ mit steigender Konzentration läßt sich ausreichend durch eine Verschiebung der dem Chlorion zugeordneten Eigenfrequenz nach U.V. erklären, während für den Konzentrationsgang der Molrefraktion hauptsächlich die Veränderung einer im ferneren U.V. liegenden Bande verantwortlich gemacht werden muß. Ein qualitativer Vergleich der Stärke der im Sichtbaren und U.V. (nachfolgende Mitteilung) beobachteten negativen Dispersionsgänge der Alkalihalogenide deutet auf eine Kationenabhängigkeit der Konzentrationsgänge der Bandenparameter hin. Da die Lage der langwelligen, ultravioletten Absorptionsmaxima der Halogenionen praktisch unabhängig von der Konzentration und vom Kation ist, ergibt sich eine mit steigender Konzentration wachsende Rotverschiebung des Absorptionsmaximums gegen die Eigenfrequenz. Sie ist auf die mit der Erhöhung der Konzentration verbundene Zunahme der LORENTZ-LORENZschen Kraft zurückzuführen.

2. Mit Hilfe der im Sichtbaren und im U.V. gefundenen $\Delta\mathfrak{D}/\Delta C$-Werte werden aus den für die D_3-Linie beobachteten Konzentrationsgängen der Refraktion diejenigen für λ_∞ berechnet. Die Gänge für λ_∞ erweisen sich um etwa 30% schwächer als die für die D_3-Linie gefundenen. Die von K. FAJANS und Mitarbeitern an starken Elektrolyten festgestellten Gesetzmäßigkeiten behalten auch für λ_∞ ihre Gültigkeit.

3. Die auf unendliche Verdünnung extrapolierte, scheinbare Dispersion des gelösten $NaCl$ wird in dem bis jetzt untersuchten Spektralbereich gut durch eine dreigliedrige Formel dargestellt, deren positives ultrarotes Glied der Verminderung des ultraroten Anteiles der Wasserrefraktion durch die Ionen zuzuschreiben ist. An Hand der Absorptionsmessungen von R. SUHRMANN und F. BREYER im U.R. läßt sich zeigen, daß der refraktometrische Lösungseffekt nicht allein durch die von der Einwirkung der Ionen herrührende Veränderung der ultraroten Banden des Wassers bedingt sein kann. Das bei Na_2SO_4 gefundene negative, ultrarote Glied dürfte auf den Einfluß der bei 9 und 16 μ liegenden, aktiven Eigenschwingungen der SO_4^{2-}-Gruppe zurückzuführen sein.

4. Auf Grund der vorläufigen Annahme, daß Na_l^+ dispersionsfrei sei, werden die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Äquivalentdispersionen der gelösten Salze in die ihrer Ionen zerlegt. $\mathfrak{D}_{K_l^+}$ ist merklich größer als $\mathfrak{D}_{Na_l^+}$. Der

[1]) Zugleich IL. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen". Wegen der abgekürzten Bezeichnung der hier zitierten früheren Arbeiten vgl. XLVIII, KRUIS, A., Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 13.

von K. Fajans und G. Joos hervorgehobene Parallelismus zwischen der Abstufung der Ionendispersion und Refraktion bei analogen Ionen wird bestätigt. Die Refraktion von K_l^+ läßt sich durch eine eingliedrige Formel gut darstellen.

I. Die Dispersions-Konzentrationsgänge im Lichte der Dispersionstheorie.

Auf Grund der Dispersionstheorie[1]) muß die beobachtete Änderung der Refraktion und Dispersion in Abhängigkeit von der Konzentration durch eine entsprechende Veränderung der Eigenfrequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten der Oszillatoren verursacht sein. An Hand des in Mitt. XLVIII dargestellten experimentellen Materials sei hier nun versucht, diese Veränderungen quantitativ zu erfassen und damit auch den Zusammenhang mit den Absorptionsbefunden herzustellen. Im Gebiete unmerklicher Absorption gilt bekanntlich

$$R = \sum_i \frac{F_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \,. \qquad (1)^{2)}$$

Da die Äquivalentdispersion definiert ist durch $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_1$, ergibt sich für deren Konzentrationsabhängigkeit[3]):

$$\frac{\Delta \mathfrak{D}}{\Delta C} = \sum_i \left\{ \left(\frac{1}{\nu_i^2 - \nu^2} - \frac{1}{\nu_i^2 - \nu_1^2} \right) \frac{\Delta F_i}{\Delta C} - \left(\frac{1}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2} - \frac{1}{(\nu_i^2 - \nu_1^2)^2} \right) 2\, \nu_i F_i \frac{\Delta \nu_i}{\Delta C} \right\}. \qquad (2)$$

Die Äquivalentdispersion der untersuchten Salze für $C = 0$ läßt sich gut darstellen durch Dispersionsformeln mit drei Gliedern, die einem ultraroten Anteil und zwei ultravioletten Bandenschwerpunkten entsprechen (vgl. S. 60). In den ultraroten Gliedern kann für den bis jetzt untersuchten Frequenzbereich ν_i^2 gegenüber ν^2 vernachlässigt werden. Sie lassen sich also zusammenfassen und liefern demnach zum Dispersionsgang einen Beitrag von

$$\frac{\Delta \mathfrak{D}_{UR}}{\Delta C} = \left(\frac{1}{\nu_1^2} - \frac{1}{\nu^2} \right) \frac{\Delta F_{UR}}{\Delta C} \,, \qquad (3)$$

dessen Abhängigkeit von ν^2 durch eine Hyperbel beschrieben wird, die für Werte von $\nu^2 > \nu_1^2$ ihre konkave Seite der ν^2-Achse zuwendet. Der Anteil der ultravioletten Banden wird dagegen nach (2) durch

---

[1]) Vgl. den zusammenfassenden Abschnitt von K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, in Geiger-Scheels Handb. d. Physik, Bd. 20 (1928). [2]) $F_i = N_L \cdot e^2 \cdot p_i / 3\, m\, \pi$, Zähler des $i$ten Summanden der „vereinfachten“ Dispersionsformel, wobei unter p_i die Oszillatorenstärke der $i$ten Sorte klassischer Ersatzoszillatoren verstanden wird. ν_i = „Eigenfrequenz“. [3]) Bei den meisten bis jetzt untersuchten Fällen ist $\Delta\mathfrak{D}/\Delta C$ im ganzen Konzentrationsbereich innerhalb der Meßfehler konstant. Nur bei hohen Konzentrationen scheinen die Dispersionsgänge etwas schwächer zu werden, z. B. bei NH_4NO_3.

Kurven wiedergegeben, die gegen die ν^2-Achse hin konvex gekrümmt sind. Aus dem Charakter der jeweils gefundenen $\Delta\mathfrak{D}/\Delta C - \nu^2$-Kurve läßt sich somit entscheiden, in welchem Maße sich die ultraroten und ultravioletten Banden am Dispersionsgang beteiligen. Nimmt man z. B. an, daß der negative Dispersionsgang bei *NaCl* für $\lambda = 435{\cdot}8$ mμ durch die ultraroten Banden allein bewirkt wird, so ergibt sich die in Fig. 1 gestrichelt eingezeichnete Hyperbel. Ein Vergleich derselben mit der beobachteten Kurve zeigt aber, daß das Verhalten der Dispersion von *NaCl* unmöglich lediglich auf einem Ultraroteffekt[1]) beruhen kann, sondern praktisch vollständig durch die ultravioletten Banden bedingt ist. Auch bei den übrigen Salzen mit negativen Dispersionsgängen weist das gefundene, starke Ansteigen der $\Delta\mathfrak{D}/\Delta C$-Werte mit zunehmendem ν^2 (Fig. 1 und Fig. 7 in XLVIII)[2]) darauf hin, daß diese Gänge durch Ultravioletteffekte zustande kommen.

Da das von uns untersuchte Spektralgebiet weit entfernt von der Lage der ultravioletten Absorptionsmaxima ist, können wir den Einfluß der Dämpfung auf die Dispersionsgänge vernachlässigen. Da die Dämpfung selbst wie auch deren Konzentrationsabhängigkeit sehr klein ist (siehe S. 55), sind nähere Einzelheiten erst bei genauen Messungen in unmittelbarer Nähe der Absorptionsbande zu erwarten.

Infolge der relativ großen Unsicherheit von etwa $\pm 0{\cdot}0_3 3$ cm^3/*C* an den im sichtbaren Gebiet gefundenen, verhältnismäßig kleinen $\Delta\mathfrak{D}/\Delta C$-Werten lassen sich nach (2) die Werte für $\Delta F_i/\Delta C$ und $\Delta \nu_i/\Delta C$ der langwelligen ultravioletten Bande nur mit geringer Genauigkeit ermitteln[3]). Die Änderung der Einzelparameter der zweiten ultravioletten Bande liegt bei weitem innerhalb der Meßfehler[4]). Im Falle des *NaCl* findet man nach (2) und (4) für $\Delta F_i/\Delta C \sim 0{\cdot}02_4 \cdot 10^{30}$ und für $\Delta \nu_i/\Delta C \sim 0{\cdot}01_0 \cdot 10^{15}$, entsprechend einer Ultraviolettverlagerung der Eigenfrequenz um etwa 11 Å/*C*[5]).

---

[1]) Wegen der im Ultrarot vielfach beobachteten Veränderungen der Wasserbanden (siehe S. 63f.) unter dem Einfluß von Elektrolyten ist ein gewisser Beitrag der ultraroten Glieder zum Dispersionsgang zu erwarten. Um aber die Anteile der ultraroten und ultravioletten Banden am Dispersionsgang trennen zu können, sind genaue Dispersionsmessungen über einen großen Frequenzbereich erforderlich. [2]) Vgl. dazu besonders die Figuren der folgenden Arbeit. [3]) Die im Gange befindlichen Messungen im U.V. werden eine genauere Erfassung der Werte zulassen. [4]) Die Ableitung der Parameterwerte aus den Meßpunkten wird ausführlich in einer späteren Mitteilung erläutert werden. [5]) Nach Formel (5) S. 61, der eine geringere Wahrscheinlichkeit beigemessen werden muß, würden sich folgende Werte ergeben: $\Delta F_i/\Delta C \approx 0{\cdot}02_0 \cdot 10^{30}$ und $\Delta \nu_i/\Delta C \sim 0{\cdot}004_5 \cdot 10^{15}$, also

Wie Fig. 1, in der auch die im U.V. beobachteten Dispersionsgänge (L) eingetragen sind, zeigt, stimmen die mit diesen Werten berechneten Gangstärken gut mit den experimentellen Tatsachen überein.

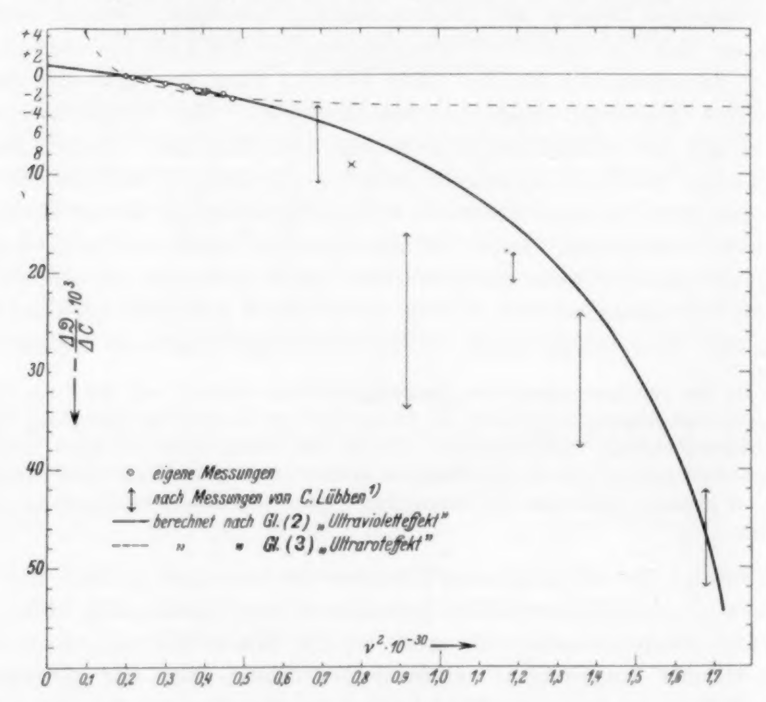


Fig. 1. Die Stärke der Dispersions-Konzentrationsgänge von $NaCl$ in Abhängigkeit von der Frequenz.

Für die negativen Dispersionsgänge[2]) der übrigen Salze (vgl. auch L) darf ebenfalls angenommen werden, daß sie auf der Ver-

praktisch die gleichen Beträge wie die obigen. Die im U.V. mit den beiden Wertepaaren und Dispersionsgleichungen berechneten $\Delta\mathfrak{D}/\Delta C$-Werte stimmen ebenfalls gut überein.

[1]) Siehe die nachfolgende Arbeit von A. Kruis und W. Geffcken. [2]) Ähnliche Dispersionsgänge lassen sich auch für den Faraday-Effekt und die optische Drehung erwarten. Die Meßgenauigkeit des ersteren reicht jedoch nicht aus, um die refraktometrischen Befunde in dieser Richtung zu ergänzen (siehe auch S. 68). Dagegen kann z. B. den Messungen der optischen Drehung des Methyl-propyl-phenylbenzyl-ammoniumions in verschieden konzentrierten Elektrolytlösungen von G. Kortüm (Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 137) entnommen werden, daß mit einer Abnahme der Drehung eine Verringerung der Dispersion verknüpft ist.

änderung der betreffenden ersten ultravioletten Bande beruhen, daß also mit zunehmender Konzentration sowohl deren Eigenfrequenz als auch deren Übergangswahrscheinlichkeit größer wird. Die in Fig. 7 (XLVIII) und in Fig. 1 und 2 in L aufgezeigte Abstufung der Stärke der Dispersionsgänge läßt erwarten, daß in den Beträgen der Veränderung der Bandenparameter ein individueller Einfluß des Kations zutage tritt, so daß vermutlich die Verschiebung der Eigenfrequenz mit zunehmender Feldstärke der Kationen also vom Cs^+ zum Li^+ anwächst[1]).

Vergleicht man nun die von FROMHERZ und Mitarbeitern[2]) an verschieden konzentrierten wässerigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalihalogeniden untersuchte Lichtabsorption mit den Ergebnissen der Dispersionsmessungen, so fällt die geringe Abhängigkeit der Absorptionsbanden der Halogenionen von der Konzentration und vom Kation auf. Die Absorptionsbanden des Br^-- und J^--Ions sind praktisch vollständig unabhängig vom Kation, werden aber durch steigende Mengen an F^-, Cl^- und SO_4^{2-}-Ionen etwas nach U. V. verschoben. Bei Vergrößerung der eigenen Anionenkonzentration macht sich nur eine der Konzentration proportionale Verbreiterung bemerkbar[3]). Dagegen wird bei den Chloriden, für die eine verschwindend kleine Verbreiterung anzunehmen ist, die Absorptionsbande durch zugesetzte Chlorionen selbst nach U.V. verschoben. Während aber diese linear von der Konzentration abhängige Verschiebung bei den Alkaliionen von der Natur des Kations unabhängig ist, nimmt sie

[1]) Die Abstufung der Verschiebungen bei den Anionen soll Gegenstand einer späteren Mitteilung sein. Infolge der geringen Genauigkeit der bis jetzt nur im U.V. vorliegenden Dispersionswerte für Bromide und Jodide (vgl. KRUIS, A. und GEFFCKEN, W., L) lohnt es die Mühe noch nicht, Dispersionsformeln aufzustellen.

[2]) FROMHERZ, H. und MENSCHICK, W., Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 439. DIAMOND, H. und FROMHERZ, H., Z. physik. Chem. (B) **9** (1930) 289. Vgl. auch SCHEIBE, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 1321. v. HALBAN, H. und EBERT, L., Z. physik. Chem. **112** (1924) 321 und EISENBRAND, J., Z. physik. Chem. (A) **132** (1928) 401 und 433; **146** (1930) 294 stellten eine Abhängigkeit der spektralen Lage und der Höhe der Absorptionsbande der Nitrate von der Konzentration der Lösung und der Natur des Kations fest: Das Absorptionsmaximum wird durch Li^+, Na^+, NH_4^+ und K^+ nach U.V., durch Cs^+, Rb^+ und Tetraalkylammonium-Ion nach Rot verschoben (vgl. die Diskussion bei FAJANS, K., VIII). Vgl. dazu auch KORTÜM, G., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 317.

[3]) Nimmt man die Bandenverbreiterung als symmetrisch an, so ergibt sich für die Zunahme der Halbwertsbreite etwa $0{\cdot}3 \cdot 10^{13}$ $\sec^{-1}/C$, ein um etwa 2 Zehnerpotenzen kleinerer Wert als für Halbwertsbreite selbst.

bei den Erdalkaliionen in Richtung vom Mg^{2+} zum Ba^{2+} zu (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1.
Mittlere Ultraviolettverschiebung der Chlorionenbande in $m\mu$.

Kation	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Alkaliionen	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$-\Delta\lambda/\Delta C$	$0{\cdot}1 \pm 0{\cdot}0_5$	$0{\cdot}3 \pm 0{\cdot}0_5$	$0{\cdot}4 \pm 0{\cdot}1$	$0{\cdot}6 \pm 0{\cdot}1$	$1{\cdot}0 \pm 0{\cdot}1_5$

Die auf Grund des Dispersionsganges bei *NaCl* berechnete Verschiebung der Eigenfrequenz ist zweifellos größer als die beobachtete Verschiebung des Extinktionsmaximums. Die aus den Refraktionsmessungen gefolgerte Erhöhung der Bandenstärke dürfte indes noch innerhalb der Fehlergrenze der Absorptionsmessungen liegen[1]). Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten von Lichtabsorption und Refraktion konnte von P. Wulff (XXXVIII) gegeben werden. Aus der früher von Z. Shibata und P. Hölemann gerade noch beobachteten Abnahme der Dispersion von *KJ* mit steigender Konzentration (vgl. Mitt. XLVIII S. 23), schloß Wulff auf eine mit dem Konzentrieren der Lösung zunehmende Verlagerung der Eigenfrequenz nach U.V. Eine von der Konzentration praktisch unabhängige Lage des Absorptionsmaximums kann sich also nur dann ergeben, wenn das Wandern der Eigenfrequenz nach U.V. durch einen Rotverschiebungseffekt kompensiert wird. Nach der Dispersionstheorie fällt der Wert der in die Refraktionsformel eingehenden Eigenfrequenz ν_i mit dem der Frequenz maximaler Absorption ν_{max} nur dann zusammen, wenn der betreffende Stoff als verdünntes Gas vorliegt. Ist dagegen der Stoff im gelösten oder kristallisierten Zustand, so hängt sowohl die relative Lage von ν_{max} zu ν_i als auch ν_i vom Lösungsmittel[2]) und von der Konzentration ab. So nimmt einerseits mit steigender Konzentration, also beim Übergang entweder von der unendlich verdünnten zur konzentrierten Lösung oder vom Ionengas zum Ionengitter die Lorentz-Lorenzsche Kraft und damit die Rotverschiebung des Extinktionsmaximums gegen die Eigenfrequenz zu. Die Vergrößerung der Differenz $\nu_i - \nu_{max}$ ist proportional der molaren Konzentration. Andererseits bedingen die sich gleichzeitig verändernden Feldenergien, gegen die bei der Ablösung des Elektrons Arbeit geleistet werden

[1]) Die erreichte Meßgenauigkeit der Bandenstärke beträgt höchstens 5%.
[2]) Vgl. Handb. d. Physik von Geiger und Scheel, Bd. 20 und besonders die Arbeiten von Wulff, P., XXIV und XXXVIII.

muß, eine Abhängigkeit der Eigenfrequenz von der Konzentration. Im Falle der bis jetzt untersuchten negativen Dispersionsgänge wandert die Eigenfrequenz mit zunehmender Konzentration nach U.V. Da aber die Abspaltungsarbeit die Resultante mehrerer Faktoren ist[1]), läßt sich bei dem bis jetzt vorliegenden geringen experimentellen Material noch schwer entscheiden, in welchem Maße die einzelnen Beträge von der Konzentration beeinflußt werden.

Vergleicht man die Konzentrationsabhängigkeit von $\nu_{\max}$ und ν_i bei den Alkali- und Erdalkalihalogeniden, so ergibt sich folgendes. Das Rotwandern von $\nu_{\max}$ infolge der durch die zunehmende LORENTZ-LORENZsche Kraft bedingten Vergrößerung der Differenz von $\nu_i - \nu_{\max}$ kompensiert bei den Jodiden und Bromiden ganz, bei den Chloriden zum Teil die Ultraviolettverschiebung von ν_i, so daß die Lage von $\nu_{\max}$ nahezu konzentrationsunabhängig erscheint. Es läßt sich ferner vermuten, daß $\Delta(\nu_i - \nu_{\max})/\Delta C$ symbat mit der Feldwirkung des Kations ansteigt, da auf Grund der Dispersionsgänge eine analoge Zunahme von $\Delta \nu_i/\Delta C$ des betreffenden Anions anzunehmen ist. Bei den Erdalkalichloriden (vgl. Tabelle 1) kommt diese der Feldwirkung der Kationen proportionale Rotverschiebung schon in den Absorptionsspektren deutlich zum Ausdruck.

Berechnet man den Beitrag der Veränderung der Parameter der ersten Bande zum Konzentrationsgang der Refraktion für $C > 1$, so findet man, daß letzterer nur zu etwa einem Drittel durch die erste Bande allein bedingt sein kann. Man hat also anzunehmen, daß für den Konzentrationsgang der Äquivalentrefraktion zumindest eine

[1]) Nach J. FRANCK und G. SCHEIBE [Z. physik. Chem. **139** (1928) 22; SCHEIBE, G., Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 355; vgl. auch PAULING, L., Physic. Rev. **34** (1929) 154; ferner KATO, S., Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **6** (1927); **12** (1930) 230; **15** (1931) 161] sind die Absorptionsspektren der Halogenionen in wässeriger Lösung als modifizierte „Elektronenaffinitätsspektren" aufzufassen. Der Elementarakt beruht also auf der Abtrennung eines Elektrons, wobei die verschiedene Hydratationsenergie von Ion und entstandenem Atom berücksichtigt werden muß. Über das Schicksal des abgetrennten Elektrons liegen wohl noch keine detaillierten Vorstellungen vor. Wir möchten annehmen, daß für dies solvatisierte Elektron gewisse verwaschene Energiebänder existieren, die von der Struktur der Lösung abhängen und eine weitere (neben der durch Deformation bedingten) Veränderlichkeit der Dispersionsparameter ergeben könnten. Vgl. die Untersuchung von A. v. HIPPEL (Z. Physik **93** (1934) 86) über das Absorptionsspektrum der Alkalihalogenide im extremen Ultraviolett, sowie R. DE L. KRONIG, Vortrag auf der Physikertagung Stuttgart. (Ref. Z. angew. Ch. **48** (1935) 752.)

im ferneren U.V. liegende Bande maßgebend ist[1]). Zu diesem Resultat kommt man schon auf rein qualitativem Wege, wenn man sich an das im Refraktionsgang bei *NaCl*, *KCl*, *NaBr* und $SrCl_2$ gefundene Maximum erinnert. Der Refraktionsgang muß deshalb hauptsächlich von dem zweiten Glied der Dispersionsformel, das auch den größten Beitrag zum Absolutwert der Refraktion liefert, bestimmt werden. Allerdings wird man nicht entscheiden können, ob sich nur der F_i- oder ν_i-Wert oder beide zugleich ändern. Jedenfalls wird die Veränderung dieser Parameter sich auf die beobachtete Dispersion bedeutend schwächer auswirken als eine entsprechende Änderung der längerwelligen Bande. Die in Mitt. XLVIII aufgezeigte Parallelität von Dispersions- und Refraktionsgang oberhalb 1 norm. legt den Schluß nahe, daß bei großen Konzentrationen an dem Beitrag des zweiten ultravioletten Gliedes der Schwerpunkt einer ebenfalls dem Halogenion zuzuordnenden Bandengruppe ausschlaggebend beteiligt ist (vgl. dazu L). Für die Veränderung der Parameter dieser Bande darf ebenfalls eine monotone Abhängigkeit von der Feldwirkung der Ionen erwartet werden.

Die an Alkalihalogeniden bis jetzt erzielten Ergebnisse lassen sich demnach in folgenden Sätzen zusammenfassen: Der Konzentrationsgang der Dispersion ist eine Folge der Konzentrationsabhängigkeit von Eigenfrequenz und Übergangswahrscheinlichkeit der langwelligen ultravioletten Halogenbanden. Die Abhängigkeit der Refraktion von der Konzentration dagegen ist hauptsächlich auf eine Veränderung der Parameter der im ferneren U.V. liegenden Banden zurückzuführen[2]).

II. Die Refraktionsgänge für unendlich lange Wellen.

Mit Hilfe der in der vorhergehenden (XLVIII) und in der nachfolgenden Arbeit (L) festgestellten Abhängigkeit der Dispersionsgänge von der Wellenlänge lassen sich durch graphische Extrapolation die Stärken der Dispersionsgänge für λ_∞ und damit aus den für die D_3-Linie gemessenen Refraktionsgängen diejenigen für λ_∞ abschätzen. Aus

[1]) Diese Vermutung wurde schon in mehreren Arbeiten aus dem hiesigen Institut ausgesprochen. So kam z. B. P. Wulff (XXXVIII, S. 202) hinsichtlich der Änderung der Ionenrefraktion beim Übergang vom Kristall zur Lösung zum gleichen Schluß. [2]) Wegen der daraus gezogenen Folgerungen sei auf die folgende Arbeit von A. Kruis verwiesen.

Tabelle 2, in welcher die für verschiedene Salze graphisch ermittelten Stärken der angenähert linearen Dispersions- bzw. Refraktionsgänge für λ_∞ bzw. die D_3-Linie zusammengestellt sind, ist zu ersehen, daß die mit dem Übergang von der D_3-Linie ($C_g > 1$) zu unendlich langen Wellen anscheinend regelmäßig[1]) verbundene Abschwächung der Refraktionsgänge höchstens 30% beträgt[2]). Die Gänge der scheinbaren Molrefraktion sind demnach auch für λ_∞ individuell. Die Ergebnisse der Dispersionsmessungen stehen somit nicht in Widerspruch zu der von K. Fajans und Mitarbeitern über den Zustand starker Elektrolyte über 2 norm. vertretenen Ansicht[3]).

Tabelle 2. Die Stärke der Refraktionsgänge für λ_∞ ($C_g > 1$).

Salz	$\left\{\left(\frac{\Delta\mathfrak{D}}{\Delta C}\right)^{D_3}_{\lambda_\infty}\right.$	$+ \left(\frac{\Delta R}{\Delta C}\right)_{D_3}$ [4])	$= \left.\left(\frac{\Delta R}{\Delta C}\right)_{\lambda_\infty}\right\} \cdot 10^3$	Literatur betr. Refraktionsgänge
$^1/_2\ SrCl_2$	$+3{\cdot}_0$	$-19{\cdot}_0$	$-16{\cdot}_0$	XXII u. v. A.[5])
$LiCl$	$+3{\cdot}_0$	$-18{\cdot}_0$	$-15{\cdot}_0$	IX
$NaCl$	$+1{\cdot}_0$[6])	$-10{\cdot}_2$	$-9{\cdot}_2$	XI, XIX u. v. A.
KCl	$+1{\cdot}_0$	$-6{\cdot}_5$	$-5{\cdot}_5$	XI, XX u. v. A.
$CsCl$	$+1{\cdot}_0$	$-3{\cdot}_0$	$-2{\cdot}_0$	XI
$LiBr$	$+3{\cdot}_0$	—	—	
$RbBr$	$+3{\cdot}_0$	—	—	
NaJ	$+12{\cdot}_0$	$-44{\cdot}_3$	$-32{\cdot}_3$	XI
NH_4NO_3	$+2{\cdot}_0$	$-12{\cdot}_0$	$-10{\cdot}_0$	XLII u. v. A.
$^1/_2\ Li_2SO_4$	$-1{\cdot}_5$	$-2{\cdot}_0$?	$-3{\cdot}_5$	IX
NH_4F	$-2{\cdot}_0$	—	—	
$^1/_2\ Na_2SO_4$	$-2{\cdot}_5$	$+20{\cdot}_0$	$+17{\cdot}_5$	XLII u. v. A.
$NaClO_4$	$-4{\cdot}_0$	$+11{\cdot}_0$	$+7{\cdot}_0$	IX

III. Die Äquivalentdispersion bei unendlicher Verdünnung.

Die Dispersionswerte für unendliche Verdünnung lassen sich durch lineare Extrapolation der $\mathfrak{D}$-C-Kurven (vgl. XLVIII S. 46) erhalten. Die Unsicherheit des Verfahrens beträgt durchweg nur einige Einheiten der 4. Dezimale, liegt also in der Größenordnung der Meßfehler an ziemlich konzentrierten Lösungen. Der für die Berechnung der Konstanten der Dispersionsformel notwendige Absolut-

[1]) Ob Li_2SO_4 eine Ausnahme darstellt, soll durch neue Messungen nachgeprüft werden. [2]) Im verdünnten Gebiet dagegen werden die Refraktionsgänge der bis jetzt bei $C_g < 1$ untersuchten Salze $SrCl_2$, $NaCl$ und KCl beim Übergang von D_3 zu λ_∞ steiler. [3]) Siehe Mitteilung LI. [4]) Meist Mittelwerte zwischen 1 und 4 norm. Wegen der Individualität der Refraktionsgänge sei auf Fajans, K. und Lühdemann, R., XLIII hingewiesen. [5]) v. A. bedeutet vorliegende Arbeit. [6]) Für $NaCl$ ergibt sich nach (2) ebenfalls $0{\cdot}0_2 1_1$ cm³/C.

wert der Refraktion wird durch Addition der Teildispersionen für verschiedene λ-Werte zur Refraktion der Bezugswellenlänge D_3 gewonnen. Diese erhält man durch graphische Extrapolation der R-C_g-Kurven.

Zur formelmäßigen Darstellung der Dispersion des gelösten $NaCl$ kann die von P. Wulff für die Heydweillerschen Dispersionswerte[1]) bereits aufgestellte und begründete zweigliedrige Dispersionsformel[2]) verwendet werden. Die beiden ersten Glieder der folgenden Dispersionsgleichung (4) entsprechen den Summanden der Wulffschen Formel[3]). Der erste Term gibt den Beitrag der langwelligen ultravioletten Bande des hydratisierten Chlorions zur Refraktion an. In dem zweiten Glied sind die Anteile des Cl^--[4]) und Na^+-Ions sowie des Wassers summarisch zusammengefaßt[5]). Die Unsicherheit in der Bestimmung des ν_i^2-Wertes des ersten Gliedes aus den Absorptionsmessungen von G. Scheibe[6]) beträgt nach Wulff etwa 0·2%. Die Genauigkeit des zugehörigen F_i-Wertes ist dagegen beträchtlich geringer. Sie hängt von der Zuverlässigkeit der verfügbaren Dispersionswerte ab[7]). Die mit den beiden ultravioletten Gliedern berechneten Refraktionswerte sind in Spalte 4 der Tabelle 3 angegeben. Sie weichen von den beobachteten Werten in systematischer Weise ab. Trägt man die sich ergebenden, in Reihe 5 der Tabelle 3 zusammengestellten Differenzen reziprok gegen ν^2 auf, so erhält man eine durch den Nullpunkt gehende Gerade. Die Neigung derselben stellt offenbar den reziproken F_i-Wert eines der Wulffschen Formel noch anzufügenden ultraroten Gliedes dar, da ν_{UR}^2 gegen ν^2 vernachlässigt werden kann. Für die Refraktion des gelösten $NaCl$ für $C=0$ ergibt sich demnach folgende Dispersionsgleichung:

$$R = \frac{2{\cdot}46948 \cdot 10^{30}}{2{\cdot}75097 \cdot 10^{30} - \nu^2} + \frac{69{\cdot}5445 \cdot 10^{30}}{8{\cdot}71252 \cdot 10^{30} - \nu^2} - \frac{0{\cdot}00324 \cdot 10^{30}}{-\nu^2}. \qquad (4)$$

[1]) Heydweiller, A., Physik. Z. **26** (1925) 526. Vgl. Kruis, A. und Geffcken, W., Mitt. L. [2]) Wulff, P., XXXVIII. [3]) Die von Wulff ermittelten Parameter erlitten durch ihre Präzisierung mit Hilfe der eigenen Messungen nur geringfügige Änderungen. [4]) Vgl. S. 58. [5]) Man könnte den Refraktionswert des gelösten Na^+-Ions unter Berücksichtigung einer dem Refraktionswert für $D_3 = 0{\cdot}200$ cm³ entsprechenden Dispersion abtrennen. Da sich aber für die Dispersion des Na^+-Ions (vgl. S. 67) noch keine Angaben machen lassen, wurde vorläufig davon abgesehen. [6]) Scheibe, G., Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 355. [7]) Nimmt man an, daß die Heydweillerschen Dispersionswerte frei von systematischen Fehlern sind, so kann die Unsicherheit in dem Wert von F_i noch etwa 5% betragen (vgl. Wulff, P., loc. cit.).

Nach Ausweis der Spalte 6 in Tabelle 3 stimmen die berechneten Werte mit den beobachteten vorzüglich überein.

Man könnte aber nun versuchen, unter Beibehaltung des ν_i^2-Wertes der langwelligen ultravioletten Bande, der als richtig angesehen werden muß, eine Dispersionsformel ohne ultrarotes Glied abzuleiten. Man würde dann zu folgender Beziehung gelangen, die, wie die letzte Spalte der Tabelle 9 zeigt, die Refraktionswerte im Sichtbaren ebenfalls sehr gut wiederzugeben vermag.

$$R = \frac{5{\cdot}63891 \cdot 10^{30}}{2{\cdot}75097 \cdot 10^{30} - \nu^2} + \frac{118{\cdot}440 \cdot 10^{30}}{17{\cdot}2578 \cdot 10^{30} - \nu^2}. \tag{5}$$

Im U.V. dagegen liefert (5) zu hohe Werte[1]). Damit darf aber die Gültigkeit der Formel (4) und somit auch die Existenz des Ultrarotgliedes[2]) als bewiesen angesehen werden. Hier sei noch hervor-

Tabelle 3.
Die Äquivalentdispersion des gelösten *NaCl* bei 25·00° für $C=0$.

λ	$\nu^2 \cdot 10^{-30}$	R (HEYDWEILLER)	$R_{\text{beob.}}$	$R_{UV\,\text{ber.}}$ nach (4)	$R_{UR} = R_{\text{beob.}} - R_{UV\,\text{ber.}}$	$\Delta R \cdot 10^4$ beob. — ber.	R ber. nach (5)	$\Delta R \cdot 10^4$ beob. — ber.
∞	0	8·88	—	$8{\cdot}879_6$			$8{\cdot}912_1$	
He_r	$0{\cdot}2016_9$	—	$9{\cdot}156_1$	$9{\cdot}139_9$	$0{\cdot}016_2$	+ 1	$9{\cdot}156_1$	—
H_α	$0{\cdot}2088_5$	9·16	$9{\cdot}165_0$	$9{\cdot}149_5$	$0{\cdot}015_5$	—	$9{\cdot}165_2$	+ 2
Cd_r	$0{\cdot}2169_9$	—	$9{\cdot}175_5$	$9{\cdot}160_5$	$0{\cdot}015_0$	+ 1	$9{\cdot}175_7$	+ 2
D_3	$0{\cdot}2605_5$	9·22	$9{\cdot}232_0$	$9{\cdot}219_8$	$0{\cdot}012_2$	— 2	$9{\cdot}232_4$	+ 4
Hg_{gr}	$0{\cdot}3016_5$	—	$9{\cdot}287_2$	$9{\cdot}276_6$	$0{\cdot}010_6$	— 1	$9{\cdot}287_3$	+ 1
Cd_{gr}	$0{\cdot}3477_6$	9·36	$9{\cdot}350_6$	$9{\cdot}341_5$	$0{\cdot}009_1$	— 2	$9{\cdot}350_5$	— 1
He_{gr}	$0{\cdot}3575_5$	—	$9{\cdot}364_3$	$9{\cdot}355_5$	$0{\cdot}008_8$	— 3	$9{\cdot}364_2$	— 1
H_β	$0{\cdot}3806_2$	—	$9{\cdot}396_9$	$9{\cdot}388_6$	$0{\cdot}008_3$	— 2	$9{\cdot}396_7$	— 2
$Cd_{bl\,I}$	$0{\cdot}3904_2$	—	$9{\cdot}410_9$	$9{\cdot}402_7$	$0{\cdot}008_2$	— 1	$9{\cdot}410_6$	— 3
He_{bl}	$0{\cdot}4049_3$	—	$9{\cdot}431_5$	$9{\cdot}423_8$	$0{\cdot}007_7$	— 3	$9{\cdot}431_5$	—
$Cd_{bl\,II}$	$0{\cdot}4110_1$	—	$9{\cdot}440_6$	$9{\cdot}432_7$	$0{\cdot}007_9$	—	$9{\cdot}440_2$	— 4
He_v	$0{\cdot}4498_8$	—	$9{\cdot}497_1$	$9{\cdot}489_9$	$0{\cdot}007_2$	—	$9{\cdot}497_2$	+ 1
Hg_v	$0{\cdot}4735_4$	—	$9{\cdot}532_6$	$9{\cdot}525_2$	$0{\cdot}007_4$	+ 6	$9{\cdot}532_6$	—

[1]) Für $\nu^2 = 1{\cdot}6824$ bzw. 0·9168 findet man für R 12·88 bzw. 10·32, während die beobachteten Werte 12·25 bzw. 10·20 sind (vgl. nachfolgende Arbeit).

[2]) Infolge der geringen Ausdehnung des eigenen Meßbereiches und der relativ großen Unsicherheit der HEYDWEILLERschen Zahlenwerte im U.V. dürfen die Zahlenwerte in Formel (4) noch nicht als endgültig angesehen werden. Die angegebene Stellenzahl hat nur rechnerische Bedeutung. Der Ultrarotanteil an R ist demnach nur größenordnungsmäßig richtig. Zur Präzisierung der Parameter werden im hiesigen Institut interferometrische Messungen im U.V. ausgeführt.

gehoben, daß beide Formeln hinsichtlich der Beurteilung der Dispersions-Konzentrationsgänge zu praktisch gleichen Ergebnissen führen[1].

Besonders interessant ist das negative Vorzeichen des ultraroten F_i-Wertes. Es läßt sich auf Grund der zur Berechnung der Refraktion angewandten Mischungsregel verstehen. Für den ultraroten Anteil an der Refraktion gilt nämlich:

$$R_{\text{scheinbar}} = \frac{100}{p} A r_l - \frac{100-p}{p} A r_0 . \qquad (6)^{2)}$$

Erfährt nun r_0 unter der Einwirkung der Ionen eine Änderung $\Delta r_0 = r_{\text{wahr}} - r_0$, so ist

$$R_s - R_{\text{wahr}} = \frac{100-p}{p} A \Delta r_0 . \qquad (7)$$

Da R_{wahr} von gelöstem $NaCl$ nur $\leqq 0$ sein kann[3]) und weil ferner $R_s - R_w \sim \Delta r_0 = r_w - r_0 > 0$ ist, so folgt wegen des negativen Vorzeichens von r_0 für die Absolutbeträge $|r_0| > |r_w|$.

In dieser Änderung des ultraroten Anteils der Refraktion des Wassers kommt ein Teil des „Refraktometrischen Lösungseffektes" zum Ausdruck. Die Existenz dieses Effektes ergab sich mit Sicherheit, wie K. Fajans in mehreren Arbeiten (z. B. I, XXI und XXX) zeigen konnte, sowohl aus der Aufteilung der Refraktion für gasförmige und gelöste Ionen als auch aus dem Temperaturkoeffizienten der Refraktion. Die mittlere Refraktion des Wassers wird durch kleine Kationen erniedrigt, durch die kleinen Anionen F^- und OH^- dagegen sehr wahrscheinlich erhöht. Die Größe des Effektes ist eine monotone Funktion der Feldwirkung der Ionen. Nach der Dispersionstheorie ist zu erwarten, daß die starke Beeinflussung des Wassers durch die gelösten Elektrolyte in seinem Absorptionsspektrum der Beobachtung unmittelbar zugänglich sein sollte. Allein im U.V. konnten derartige Effekte noch nicht beobachtet werden. Dagegen wurden in einer Reihe von Arbeiten[4]) charakteristische Strukturänderungen der ultraroten Banden des Wassers festgestellt. Ähnliche Veränderungen wurden aber auch von I. R. Collins u. a. an reinem Wasser mit steigender Temperatur gefunden.

[1]) Vgl. S. 53. [2]) Der Index l bezieht sich auf die Lösung. [3]) Bei gelöstem $NaCl$ können höchstens Schwingungen innerhalb der Hydrathülle ein ultrarotes Glied bedingen. Für Ionen konnten derartige Absorptionsbanden mit Ausnahme von H^- und OH^- (Suhrmann und Breyer) noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Vgl. Bauer, E., J. Physique Radium (7) **6** (1935) 63. Dagegen ordnen E. K. Plyler und Mitarbeiter (J. chem. Physics **2**, 306, 470 und 565) die bei Säuren gefundene Bande bei 5·5 μ der Schwingung eines Säuremoleküls gegen Wassermoleküle zu. [4]) Wegen der Literaturangaben sei auf die nachfolgende Arbeit LI verwiesen.

Eine grobe Abschätzung des refraktometrischen Lösungseffektes scheint nun auf folgendem Wege möglich zu sein. Durch einen Vergleich der Veränderung des ultraroten Absorptionsspektrums des Wassers in Abhängigkeit von der Natur und Konzentration des gelösten Elektrolyten mit der von der Temperatur dürfte sich jeder Konzentration eine bestimmte Temperatur und damit dem Wasser ein entsprechender Refraktionswert zuordnen lassen[1]). Leider fehlen aber noch genügend genaue Messungen, um diesen Vergleich mit einiger Aussicht auf Erfolg durchführen zu können.

Vorläufig kann mit Hilfe der Messungen von SUHRMANN und BREYER[2]) nur der Beitrag der ultraroten Banden selbst zum Lösungseffekt abgeschätzt werden. Dies erscheint mit folgenden plausiblen Annahmen möglich.

1. In den ultraroten Gliedern der vereinfachten Dispersionsformel wird ν_i^2 gegen ν^2 vernachlässigt. Eine eventuelle Verschiebung der Bandenmaxima in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration ist also ohne Einfluß.

2. Der Wert für ΣF_i ist der durch Planimetrierung erhältlichen Bandenstärke proportional.

3. Die durch Elektrolyte bewirkten Änderungen der Bandenstärken der über $2\,\mu$ liegenden Absorptionsgebiete ist von gleicher Größenordnung wie die von SUHRMANN und BREYER an den Banden im Gebiet von 0·9 bis 2·3 μ beobachteten Veränderungen.

Die Änderung der ultraroten Wasserrefraktion ist gegeben durch:

$$\Delta R_0 = \frac{1}{\nu^2}(\Sigma F_{i_0} - \Sigma F_{i_l}) = \frac{1}{\nu^2}\Delta(\Sigma F_i). \tag{8}$$

Durch Einsetzen in (6) erhält man für den ultraroten Lösungseffekt

$$\Delta R_l = \frac{100-p}{p}\,\frac{A}{M}\,\Delta R_0 = \frac{100-p}{p}\,\frac{A}{M}\,\frac{\Delta(\Sigma F_i)}{\nu^2}, \tag{9}$$

wobei M das Molekulargewicht des Wassers bedeutet. Da der Proportionalitätsfaktor zwischen Bandenstärke und ΣF_i nicht genügend genau bekannt ist, schreibt man unter Einführung von C_v an Stelle von p Formel (9) zweckmäßig

$$\Delta R_l = -\left(\frac{1000\,d}{A\,C_v} - 1\right)\frac{A}{M}\,\frac{\Delta(\Sigma F_i)}{\Sigma F_i}\,R_0. \tag{10}$$

In nachstehender Tabelle 4 sind einige Werte für ΔR_l für verschiedene Elektrolyte zusammengestellt[3]). Für die D_3-Linie ist $R_0 = 0{\cdot}016$ cm³, denn nach Dispersions-

[1]) Vgl. z. B. KRUIS, A., LI. [2]) SUHRMANN, R. und BREYER, F., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17; **23** (1933) 193. [3]) Daß die in Tabelle 4 wiedergegebenen Zahlen nur ganz rohe Werte sein können, folgt aus der geringen Ausdehnung des analysierten Spektralbereiches, dem verschiedenen Verhalten der einzelnen Banden und der noch wenig bekannten Eigenabsorption einiger Ionen z. B. von OH^- und SO_4^{2-}. Bei den sich über das Gebiet von 2 bis 6·6 μ erstreckenden Absorptionsmessungen an Elektrolyten von PLYLER und Mitarbeitern (loc. cit.) wurde die Konzentrationsabhängigkeit nicht genauer untersucht, so daß diese Arbeiten zur Ergänzung der SUHRMANNschen nicht herangezogen werden können. Dasselbe gilt auch für die Reflexionsuntersuchungen von F. MATOSSI und H. FESSER (vgl. KRUIS, A., LI).

Zur genaueren rechnerischen Erfassung der ultraroten Banden sind im hiesigen Institut auch Brechungsindexmessungen im nahen Ultrarot geplant.

Tabelle 4. Der aus den Absorptionsmessungen von R. Suhrmann und F. Breyer für einige Elektrolyte abgeschätzte ultrarote Lösungseffekt.

Elektrolyt	C_v	$d_{20^\circ C}$	$-\frac{\Delta \Sigma F_i}{\Sigma F_i}$ in % $\lambda = 0{\cdot}9-1{\cdot}3\,\mu$	$1{\cdot}3-1{\cdot}9\,\mu$	$1{\cdot}9-2{\cdot}3\,\mu$	$-\frac{\Delta \Sigma F_i}{\Sigma F_i}$ in %	ΔR_L cm³
HCl	0·00						$0{\cdot}07_7$[1]
	2·75	$1{\cdot}045_6$	4	25	25	25	$0{\cdot}08_1$
	5·50	$1{\cdot}089_8$	6	54	58	56	$0{\cdot}08_5$
H_2SO_4	0·00						$0{\cdot}06_7$
	2·80	$1{\cdot}084_4$	4	22	21	21	$0{\cdot}07_0$
	5·60	$1{\cdot}166_4$	6	46	54	50	$0{\cdot}07_3$
KOH	0·00						$0{\cdot}05_5$
	2·74	$1{\cdot}126_2$	1	15		15	$0{\cdot}05_0$
	5·47	$1{\cdot}237_9$	2	30		30	$0{\cdot}04_8$
	10·94	$1{\cdot}433_7$	3	67	50	55	$0{\cdot}03_9$
K_2HPO_4	$11{\cdot}29_8$	$1{\cdot}473_8$	−7	26	36	30	$0{\cdot}02_0$
KJ	$5{\cdot}90_0$	$1{\cdot}689_4$	−8	−28	12	−10	$-0{\cdot}01_1$

messungen im Ultrarot von J. R. Ingersoll, H. Rubens und B. Seegert[2]) findet man als Mittelwert für $\Sigma F_i = 0{\cdot}0044 \cdot 10^{30}$, wofür hauptsächlich die zwischen 2 und 10 μ liegenden, starken Absorptionsgebiete[3]) verantwortlich gemacht werden müssen. H^+ und OH^- haben demnach, wie aus Tabelle 4 ersichtlich, eine gleichsinnige Wirkung auf das Wasser, was eine Betrachtung der Figuren bei Suhrmann und Breyer leicht zeigt. Beide Ionen erniedrigen zwar teilweise die Bandenmaxima, erhöhen aber die Absorption zwischen den Maxima beträchtlich. Insgesamt wird also das ultrarote Glied des Wassers erhöht und damit seine Refraktion erniedrigt. Die Konzentrationsabhängigkeit, pro Äquivalent Elektrolyt gerechnet, ist klein. Fajans gelangte für die Veränderung der Wasserrefraktion durch H^+ und OH^- zu den plausiblen Werten von $-0{\cdot}45$ bis $0{\cdot}60$ bzw. $+0{\cdot}30$ bis $0{\cdot}34$ cm³. Sowohl das im Gegensatz zu den Werten in Tabelle 4 verschiedene Vorzeichen des Effektes für H^+ und OH^- als auch der geringe Betrag von ΔR_l selbst, machen es wahrscheinlich, daß der refraktometrische Lösungseffekt in den ultraroten Gliedern allein nicht zum Ausdruck kommen kann. Sein Hauptanteil dürfte vielmehr in den ultravioletten Termen zu suchen sein[4]).

---

[1]) Linear extrapoliert. [2]) Ingersoll, J. R., Rubens, H. und Seegert, B., J. opt. Soc. Amer. **6** (1922) 663. Wied. Ann. **45** (1892) 238. Diss., Berlin 1908. Gegenüber den Befunden dieser Autoren zeigen die von Rubens, H. und Ladenburg, E., Verh. dtsch. physik. Ges. **11** (1909) 25, aus dem Reflexionsvermögen und dem Extinktionskoeffizienten berechneten Werte einen steileren Anstieg nach längeren Wellen. [3]) Vgl. Ganz, E., Ann. Physik [5] **26** (1936) 331. [4]) Dasselbe darf auch für die Temperaturabhängigkeit der Refraktion des Wassers angenommen werden. Vgl. Kruis, A., I.I.

Nach den Angaben der Tabelle 5 läßt sich die Dispersion des gelösten Na_2SO_4 durch folgende Interpolationsformel gut darstellen:

$$R = \frac{4{\cdot}468_7 \cdot 10^{30}}{4{\cdot}960_6 \cdot 10^{30} - \nu^2} + \frac{165{\cdot}73_5 \cdot 10^{30}}{25{\cdot}35_2 \cdot 10^{30} - \nu^2} - \frac{0{\cdot}002_3 \cdot 10^{30}}{\nu^2}. \qquad (11)$$

Da für Sulfate leider noch keine Absorptionsdaten für U.V. vorliegen[1]), kann diese Formel noch nicht ausreichend begründet werden. Die Konstanten für Na_2SO_4 müssen wegen der kleinen Dispersion des hydratisierten SO_4-Ions bei einem relativ hohen Absolutwert der Refraktion größer sein als die z. B. für $NaCl$ in (4) auftretenden Beträge. Das negative ultrarote Glied muß hauptsächlich auf den Einfluß der bei 9 und 16 μ liegenden, starken Reflexionsstellen der Sulfate[2]) zurückgeführt werden, die man nach C. J. Brester den beiden aktiven Schwingungen der SO_4-Gruppe zuschreibt. In welchem Maße sich in diesem Summanden noch ein Einfluß des Wassers geltend macht, kann jetzt noch nicht entschieden werden, weil über die F_i-Werte des freien Sulfations noch sehr wenig bekannt ist.

Tabelle 5. Die Äquivalentrefraktion des gelösten Na_2SO_4 und NH_4NO_3 bei unendlicher Verdünnung und 25·00°.

λ	$^1/_2\ Na_2SO_4$			NH_4NO_3 [3])
	$R_{\text{beob.}}$	$R_{\text{ber.}}$ nach (11)	$(R_{\text{beob.}} - R_{\text{ber.}}) \cdot 10^4$	$R_{\text{beob.}}$
He_r	$7{\cdot}517_3$	$7{\cdot}517_3$	—	$15{\cdot}189_4$
H_α	$7{\cdot}521_1$	$7{\cdot}521_0$	+1	$15{\cdot}204_9$
Cd_r	$7{\cdot}525_5$	$7{\cdot}525_3$	+2	$15{\cdot}223_2$
D_2	$7{\cdot}547_0$	$7{\cdot}547_2$	+2	$15{\cdot}316_7$
Hg_{gr}	$7{\cdot}567_5$	$7{\cdot}567_5$	—	$15{\cdot}407_3$
Cd_{gr}	$7{\cdot}590_5$	$7{\cdot}590_3$	+2	$15{\cdot}410_4$
He_{gr}	$7{\cdot}595_3$	$7{\cdot}595_3$	—	$15{\cdot}532_2$
H_β	$7{\cdot}607_0$	$7{\cdot}606_7$	+3	—
$Cd_{bl\,I}$	$7{\cdot}611_7$	$7{\cdot}611_5$	+2	$15{\cdot}608_0$
He_{bl}	$7{\cdot}618_8$	$7{\cdot}618_7$	+1	$15{\cdot}641_7$
$Cd_{bl\,II}$	$7{\cdot}621_8$	$7{\cdot}621_7$	+1	$15{\cdot}656_2$
He_v	$7{\cdot}641_1$	$7{\cdot}641_1$	—	$15{\cdot}748_3$
Hg_v	$7{\cdot}652_9$	$7{\cdot}652_8$	+1	$15{\cdot}806_2$

IV. Die Äquivalentdispersion der Ionen bei unendlicher Verdünnung.

Unter Anwendung des Additivitätsprinzips soll nun versucht werden, die Äquivalentdispersion des gelösten Stoffes in die Dispersion seiner Ionen zu zerlegen. Die in Tabelle 6 zusammengestellten

[1]) Das Absorptionsgebiet der Sulfate liegt vermutlich bei Wellenlängen unterhalb der beginnenden Absorption des Wassers (siehe z. B. Ley, H. und Arends, B., Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 311). [2]) Vgl. Schaefer, Cl. und Matossi, F., Das ultrarote Spektrum 1930. [3]) Die formelmäßige Darstellung der Refraktion von NH_4NO_3 sei einer späteren Arbeit vorbehalten.

Tabelle 6. Äquivalentdispersion der Ionen bei unendlicher Verdünnung unter der Annahme $\mathfrak{D}_{Na^+_i} = 0{\cdot}000$.

1. Nach eigenen interferometrischen Messungen bei 25·00° C (XLVIII).

$\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{He_r}$ [1]) [cm³].

λ	Cl^-	$^1/_2 SO_4^{2-}$	K^+	$^1/_2 Sr^{2+}$
R_{He_r} [2])	$8{\cdot}956_1$	$7{\cdot}317_3$	$2{\cdot}258_5$	$0{\cdot}958_0$
H_α	$+0{\cdot}008_9$	$+0{\cdot}003_8$	$+0{\cdot}000_5$	$+0{\cdot}000_2$
Cd_r	$0{\cdot}019_4$	$0{\cdot}008_2$	—	—
D_3	$0{\cdot}075_9$	$0{\cdot}029_7$	$0{\cdot}006_2$	$\pm 0{\cdot}000_0$
Hg_{gr}	$0{\cdot}131_1$	$0{\cdot}050_2$	$0{\cdot}010_1$ [3])	—
Cd_{gr}	$0{\cdot}194_5$	$0{\cdot}073_2$	—	—
He_{gr}	$0{\cdot}208_2$	$0{\cdot}078_0$	$0{\cdot}017_7$	$-0{\cdot}000_9$
H_β	$0{\cdot}240_8$	$0{\cdot}089_7$	—	—
$Cd_{bl\,I}$	$0{\cdot}254_8$	$0{\cdot}094_4$	—	—
He_{bl}	$0{\cdot}275_4$	$0{\cdot}101_5$	$0{\cdot}024_0$ [3])	—
$Cd_{bl\,II}$	$0{\cdot}284_5$	$0{\cdot}104_5$	—	—
He_v	$0{\cdot}341_0$	$0{\cdot}123_8$	$0{\cdot}028_9$	$-0{\cdot}002_6$
Hg_v	$0{\cdot}376_5$	$0{\cdot}135_6$	$0{\cdot}032_4$ [3])	—

2. Nach Untersuchungen von C. Lübben und O. Grube bei 18·0° C.

$\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{Cd_{gr}}$ [4]) [cm³].

λ	Li^+	Rb^+ [5])	Cs^+	I^-	ClO_4^-	Br^- [5])
$231{\cdot}2_9$	$-0{\cdot}0_3$	—	—	—	$+1{\cdot}2_3$	—
257·3	$+0{\cdot}0_1$	$+0{\cdot}3_2$	$+0{\cdot}6_3$	—	$+0{\cdot}8_7$	$3{\cdot}7_8$
274·9	$+0{\cdot}0_3$	$+0{\cdot}2_2$	$+0{\cdot}5_4$	$+8{\cdot}4_4$	$+0{\cdot}7_0$	$2{\cdot}8_3$
313·3	—	$+0{\cdot}1_8$	$+0{\cdot}4_0$	$+4{\cdot}4_1$	$+0{\cdot}4_6$	$1{\cdot}6_1$
340·4	—	$+0{\cdot}1_5$	—	$+3{\cdot}0_0$	$+0{\cdot}3_4$	$1{\cdot}1_0$
361·3	—	$+0{\cdot}1_2$	$+0{\cdot}26_5$	$+2{\cdot}2_8$	$+0{\cdot}2_7$	$0{\cdot}8_1$
R_{D_3}	$0{\cdot}2_9$	$3{\cdot}7_9$	$6{\cdot}5_4$	$19{\cdot}2_2$	$13{\cdot}2_4$	$12{\cdot}6_1$

[1]) Von einer möglichen Umrechnung auf λ_∞ wurde vorläufig noch abgesehen. [2]) Für $R_{Na^+_i} = 0{\cdot}2000$. Wegen der Genauigkeit dieses Wertes vergleiche man z. B. Fajans, K., XXX. [3]) Nach neuen noch nicht veröffentlichten Messungen (siehe Fig. 3). [4]) Kruis, A. und Geffcken, W., L. Die hier ermittelten Ionendispersionen unterscheiden sich etwas von den nach Tabelle 9 in dem zusammenfassenden Bericht von A. Heydweiller (Physik. Z. **26** (1925) 541) berechenbaren, infolge des dort angewandten, weniger korrekten Extrapolationsverfahrens. [5]) Für $\mathfrak{D}_{Li^+} = 0{\cdot}00$.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

3. Nach früheren Messungen mit dem PULFRICHschen Refraktometer (IX, XI und XX) bei 25·00° C. $\mathfrak{D} = R_{H_\beta} - R_{H_\alpha}$.

Kationen	$^1/_3 Al^{3+}$	Li^+	Na^+	$^1/_2 Zn^{2+}$	$^1/_2 Ba^{2+}$	$^1/_2 Hg^{2+}$	NH_4^+
$\mathfrak{D}$	$-0{\cdot}0_2$	$0{\cdot}0_0$	$0{\cdot}00$	$0{\cdot}0_1$	$0{\cdot}01_5$	$0{\cdot}1_2$	$0{\cdot}0_8$
R_{D_3}	$-0{\cdot}8_4$	$-0{\cdot}3_0$	$0{\cdot}20$	$0{\cdot}3_0$	$2{\cdot}1_8$	$2{\cdot}8_0$	$4{\cdot}3_0$

Anionen	F^-	$^1/_2 SO_4^{2-}$	ClO_4^-	Cl^-	Br^-	J^-	H_2O
$\mathfrak{D}$	$0{\cdot}0_3$	$0{\cdot}09_5$	$0{\cdot}14_5$	$0{\cdot}23$	$0{\cdot}4_3$	$0{\cdot}9_2$	$0{\cdot}060_7$
R_{D_3}	$2{\cdot}6_2$	$7{\cdot}34_7$	$13{\cdot}24_0$	$9{\cdot}03_2$	$12{\cdot}6_7$	$19{\cdot}2_3$	$3{\cdot}715_6$

Ionendispersionen wurden unter der vorläufigen Annahme berechnet, daß Na_l^+ dispersionsfrei[1]) sei. Die Unsicherheit in den unter Ziffer 1 angegebenen Ionendispersionen erreicht höchstens einen Betrag von $0{\cdot}0_3 3$ cm³, während sie in den nach Messungen von LÜBBEN und GRUBE ermittelten Dispersionswerten etwa ±0·03 cm³ beträgt. Die Ungenauigkeit der aus älteren Messungen aus dem hiesigen Institut gewonnenen Ionendispersionen ist auf mindestens 0·01 cm³ zu veranschlagen. Die Dispersion des hydratisierten Sr^{2+}-Ions ist merklich kleiner als die des Na_l^+. Nach den bisherigen Messungen im sichtbaren Gebiet (IX) und U.V. sind die Dispersionen des Na^+ und Li^+ innerhalb der Meßfehler gleich. Für das Hydroxoniumion läßt sich zur Zeit noch kein eindeutiger Wert ableiten, da für die von R. LÜHDEMANN (loc. cit.) mit einem PULFRICHschen Refraktometer untersuchten Säuren HJ, HJO_3 und $HCOOH$ die Additivität der

1) Eine Präzisierung dieser Annahme ist erst mit Hilfe eines umfangreicheren Materials möglich. Jedenfalls dürfte die Dispersion des Na_{aq}^+ schon ziemlich klein, wenn nicht negativ sein. Durch diese willkürliche Annahme $\mathfrak{D}_{Na^+} = 0$ wird indes, wenigstens bis ins nahe U.V., keine sinnstörende Fälschung in der Abstufung der damit abgeleiteten Ionendispersionen möglich sein.

$\mathfrak{D} = 0$ bei einem endlichen Refraktionswert bedeutet nach einer der Gleichung (16) analog gebauten Dispersionsformel, daß ν_i^2 und F_i sehr groß sein muß. Nur beim freien gasförmigen Proton ist $R = \mathfrak{D} = 0$. Eine Dispersion mit einem Betrag = 0 mit einer eingliedrigen Formel darzustellen, hat wenig Sinn. Im Falle einer negativen Äquivalentdispersion eines hydratisierten Ions hat man in Analogie zu dem ähnlichen Verhalten der Refraktion (vgl. z. B. FAJANS, K., XXX) eine Erniedrigung der Dispersion der umgebenden Wassermoleküle anzunehmen. Es ist durchaus plausibel, daß diese Erniedrigung mit steigender Feldwirkung des Kations zunimmt. In dieser Hinsicht wird die Ableitung von Einzelwerten der Dispersion freier, gasförmiger Ionen interessante Aufschlüsse bieten.

Ionendispersionen wohl infolge von Meßfehlern sehr schlecht erfüllt wird[1]). Um den unverkennbaren Parallelismus[2]) zwischen Ionendispersion und Ionenrefraktion hervorzuheben, wurden in Tabelle 12 auch die Äquivalentrefraktionen der gelösten Ionen aufgenommen. Wie ersichtlich, wächst die Dispersion mit zunehmender Größe des Elektronengerüstes der Ionen. Die Dispersion der edelgasförmigen Kationen ist kleiner als die der isosteren Edelgase[3]) und Anionen. Die Ionenrefraktionen zeigen das gleiche Verhalten[4]). Die Abstufung[5]) dieser optischen Effekte[6]) ist auf Grund der von K. Fajans wiederholt begründeten Vorstellung verständlich, daß die Kationen nicht nur selbst eine festere Elektronenschale besitzen als die Anionen mit gleicher Zahl und Konfiguration der Elektronen, sondern auch die Elektronenschalen der sie umgebenden Wassermoleküle verfestigen.

Trägt man die Refraktion des K_l^+ reziprok gegen ν^2 auf, so ergibt sich im sichtbaren Spektralbereich eine Gerade, aus deren Lage sich die Konstanten seiner Refraktionsformel bestimmen lassen. Demnach ist

$$R_{K_l^+} = \frac{44{\cdot}3 \cdot 10^{30}}{19{\cdot}8_4 \cdot 10^{30} - \nu^2}. \tag{12}$$

[1]) Die Zerlegung liefert für die in Klammern beigefügten Säuren folgende Werte $\mathfrak{D}_{H^+} = 0{\cdot}1_0$ (HJO_3); $0{\cdot}0_0$ (HNO_3); $-0{\cdot}0_3$ (HJ) und $-0{\cdot}1_0$ ($HCOOH$). [2]) Auf diesen Parallelismus haben schon K. Fajans und G. Joos hingewiesen (I), nur in einigen Fällen scheint er durchbrochen zu werden (Hg^{2+} und ClO_4^-?). [3]) Nach Messungen von C. und M. Cuthbertson (Proc. Roy. Soc. London (A) 135 (1932) 40) und G. Damköhler (Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 130) ergeben sich für $\mathfrak{D} = R_{H_\gamma} - R_{H_\alpha}$ folgende Werte: He 0·003, Ne 0·005, Ar 0·044, Kr 0·089, X 0·201 cm³. [4]) Vgl. auch Heydweiller, A., loc. cit. [5]) Eine analoge Abstufung zeigen auch die aus den Untersuchungen des Faraday-Effektes an Elektrolyten gewonnenen Werte der Dispersion der ionalen Drehung. E. B. Andersen und R. W. Asmussen (J. physic. Chem. **36** (1932) 2819, A. Okazaki (Mem. Ryojun Coll. Engng. **5** (1934) 209, (1933) 181) zerlegten unter der Annahme $H_l^+ = 0$ (de Mallemann, R., Paulus, J. und Antoine, P., J. Physique **1** (1930) 144) und fanden für Kationen die Reihenfolge:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag$$

und für Anionen:

$$NO_3^- < OH^- < Cl^- < Br^- < J^-.$$

Die Ähnlichkeit mit den refraktometrischen Effekten folgt aus der von K. Scharf (Ann. Physik **13** (1932) 377) aus der klassischen Lichttheorie abgeleiteten Beziehung zwischen Faraday-Effekt und Refraktion (vgl. auch Anm. 2, S. 54). [6]) Vgl. auch Bredig, M. A. und v. Hirsch, Th., XXXII.

Man muß sich jedoch bewußt sein, daß bei einer Entwicklung von Dispersionsformeln nach:

$$R = \sum_i \frac{F_i}{\nu_i^2 - \nu^2} = \sum_i \frac{F_i}{\nu_i^2}\left(1 - \frac{\nu^2}{\nu_i^2}\right)^{-1} = \underbrace{\sum \frac{F_i}{\nu_i^2}}_{R_{\lambda\infty}} + \underbrace{\nu^2 \cdot \sum \frac{F_i}{\nu_i^4}\left(1 + \frac{\nu^2}{\nu_i^2} \cdots\right)}_{\mathfrak{D}_{\lambda - \lambda\infty}} \quad (13)$$

die frequenzabhängigen Glieder der Klammer des 2. Terms nur dann einen merklichen Beitrag liefern, wenn ν^2 nicht klein gegen ν_i^2 ist. Bei Messungen im Sichtbaren bewegt sich ν^2 zwischen 20 und $47 \cdot 10^{28}$, seine Änderung beträgt also maximal $27 \cdot 10^{28}$, während ν_i^2 für die Alkaliionen sehr hoch ist. Daß letzteres der Fall ist, sieht man bei Auftragung von $\mathfrak{D}$ gegen ν^2, wobei für $\mathfrak{D}_{K^+ - Na^+}$ sich innerhalb der Meßfehler von etwa $\pm 2\%$ eine Gerade ergibt, d. h. ν^2/ν_i^2 im Klammerausdruck ist kleiner als 0·02. Es müssen also die für die Dispersion maßgebenden Frequenzen größer als $27 \cdot 10^{28} \cdot \frac{100}{2} = 13{\cdot}5 \cdot 10^{30}$ sein. Weitere Aussagen jedoch, etwa über die Einzelparameter sind ohne zusätzliche theoretische Begründung wesenlos. Insbesondere muß vor einem Vergleich mit der Dispersionsdifferenz an kristallisierten Stoffen gewarnt werden, da hier eine starke Beeinflussung von Anion und Kation vorliegt. Es ist zu bemerken, daß in $\sum \frac{F_i}{\nu_i^4}$ nicht nur die Frequenzen des Ions, sondern auch Beiträge der Wasserhülle enthalten sind.

Herrn Prof. Dr. K. FAJANS danken wir für die rege Anteilnahme an dieser Arbeit.

Physikalisch-chemisches Institut an der Universität München.

Die Äquivalentdispersion von starken Elektrolyten in Lösung.

III. Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentdispersion starker Elektrolyte im Ultraviolett[1]).

(Nach Messungen von A. HEYDWEILLER und Mitarbeitern.)

Von

A. Kruis und W. Geffcken.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 36.)

Nachdem eigene interferometrische Messungen eine Abhängigkeit der scheinbaren Äquivalentdispersion von der Konzentration erkennen ließen, erschien eine diesbezügliche Auswertung der von A. HEYDWEILLER und Mitarbeitern im U.V. gewonnenen refraktometrischen Ergebnisse wünschenswert. Es konnte hierbei festgestellt werden, daß die Äquivalentdispersion in Analogie zur Refraktion mit steigender Konzentration bei Li_2SO_4, $NaClO_4$ und NH_4F zunimmt, dagegen bei $LiCl$, $NaCl$, $CsCl$, $MnCl_2$, $NiCl_2$, CH_3COOLi, $LiBr$, $RbBr$, NaJ und $LiCNS$ abnimmt. Bei $LiClO_3$ und $NaClO_3$ ist die Dispersion praktisch unabhängig von der Konzentration. Die Stärke der negativen Gänge stuft sich für verschiedene Anionen in der Reihenfolge CNS^-, $J^- > Br^- > Cl^-$, CH_3COO^- ab. Ein Einfluß des Kations liegt meist innerhalb der relativ großen Fehlergrenze der bis heute vorliegenden Dispersionsmessungen im U.V.

Auf Grund eigener, in vorstehender Mitteilung[2]) wiedergegebener interferometrischer Präzisionsmessungen wurde eine Abhängigkeit der scheinbaren Äquivalentdispersion von der Konzentration festgestellt. Bei den Salzen $NaCl$, KCl, $SrCl_2$ und NH_4NO_3 nimmt die Dispersion in Analogie zum Verhalten der Refraktion über 1 norm. mit steigender Konzentration ab (negativer Dispersionsgang), während sie bei Na_2SO_4 zunimmt (positiver Dispersionsgang).

In Ergänzung des eigenen experimentellen Materials ist es von Interesse, zu untersuchen, ob nicht schon aus Messungen anderer Autoren derartige Dispersionsgänge abgeleitet werden können. Auf Grund der Dispersionstheorie[3]) ist zu erwarten, daß diese Gänge mit fortschreitender Annäherung der Meßfrequenz an ein Absorptions-

[1]) L. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen". Von früheren Mitteilungen werden hier abgekürzt zitiert werden: XIV. FAJANS, K. und KOHNER, H., Z. physik. Chem. (A) **147** (1930) 241. XIX. HÖLEMANN, P. und KOHNER, H., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 338. XLVIII. KRUIS, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 13 und IL. KRUIS, A. und GEFFCKEN, W., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 51. [2]) KRUIS, A. XLVIII. [3]) Vgl. die vorstehende Mitteilung IL.

gebiet, also z. B. bei gefärbten Lösungen im sichtbaren Bereich bzw. bei farblosen Elektrolyten im U.V., stärker ausgeprägt und deshalb selbst bei einer geringeren als der in vorstehender Arbeit erreichten Meßgenauigkeit feststellbar sein sollten. Doch lassen sich aus G. LIMANNS Messungen[1]) im sichtbaren Gebiet an Lösungen farbiger Salze keine eindeutigen Schlüsse hinsichtlich der Veränderung der Dispersion mit der Konzentration ziehen[2]).

Als sehr brauchbar erwiesen sich indessen die auf A. HEYDWEILLERS Veranlassung von K. LÜBBEN und O. GRUBE[3]) mit Hilfe einer differentiellen Ablenkungsmethode an Elektrolytlösungen zwischen 1 und 4 norm. bei 18° gemessenen Brechungsindices. Sie besitzen zwar, wie die meisten mit dem PULFRICHschen Refraktometer ermittelten Δn-Werte, einen Meßfehler von einigen Einheiten der 5. Dezimale[4]), erlauben aber, im Gegensatz zu diesen, infolge der Verstärkung der Konzentrationsgänge der Dispersion mit fortschreitender Annäherung an die Lage der Absorptionsbande, doch eine Feststellung dieser Gänge. Das zur Berechnung der Äquivalentdispersion benötigte scheinbare Molvolumen wurde, soweit möglich, durch Interpolation der von W. GEFFCKEN[5]) zusammengestellten Daten gewonnen. In den übrigen Fällen wurden die Dichtemessungen der HEYDWEILLERschen Schule benutzt, die für diesen Zweck genügend genau sind[6]). Die optischen Messungen bei Konzentrationen unterhalb 1 norm. wurden wegen ihrer geringeren Zuverlässigkeit nicht ausgewertet[7]).

Die Diskussion der Genauigkeit der aus den Messungen im U.V. abgeleiteten Werte der Äquivalentdispersionen $\mathfrak{D}$ ergibt, daß Konzentrationsgänge mit einer Neigung $> 0{\cdot}01\ \mathrm{cm}^3/C_v$ reell sein dürften, denn für $V\mathfrak{D}$ schätzt man nach XLVIII (3) und (4) maximal je $0{\cdot}02\ \mathrm{cm}^3$

[1]) LIMANN, G., Z. Physik 8 (1921) 13. Seine Messungen erreichen nicht die im hiesigen Institut mit dem PULFRICHschen Refraktometer erzielte Genauigkeit. Vgl. z. B. auch die Ergebnisse an *LiCl* von FONTELL, N., Soc. Fenn. Comm. (4) 8 (1927) 1. [2]) Wegen der Brauchbarkeit der übrigen, von früheren Autoren im Sichtbaren gemessenen Dispersionen sei auf XLVIII verwiesen. [3]) LÜBBEN, K., Rostocker Ber. u. Abhandlungen **5** (1913) 27. Wied. Ann. **44** (1914) 977. HEYDWEILLER, A. und GRUBE, O., Wied. Ann. **49** (1916) 653. [4]) Vgl. z. B. LÜBBEN, K., Verh. dtsch. physik. Ges. **16** (1914) 180. [5]) GEFFCKEN, W., Z. physik. Chem. (A) 155 (1931) 1. Die aufgestellten Interpolationsformeln werden in Tabelle 1 mit (*G*) bezeichnet. [6]) Vgl. XLVIII, S. 20. Die entsprechenden Formeln für das Molvolumen werden in Tabelle 1 mit (*H*) bezeichnet. [7]) Die Zahlenwerte für *TlF* werden deshalb weggelassen.

bei 1 norm. und $0{\cdot}0_{2}5$ cm³ bei 4 norm., während für den Einfluß von Fehlern an der Konzentration und am Molvolumen auf $\mathfrak{D}$ nach (6) und (7) weniger als 0·01 cm³ anzunehmen ist[1]). Die Streuung der Meßpunkte in den hier nicht wiedergegebenen $\mathfrak{D}$-C_v-Kurven entspricht durchaus diesen Erwartungen. Der Fehler an den Absolutwerten dürfte von der gleichen Größenordnung wie der relative Fehler sein. Die Autoren haben nämlich ihren Messungen die von FLATOW für Wasser bestimmten Brechungsindices zugrunde gelegt, die gegenüber neueren Werten systematische Abweichungen bis zu $0{\cdot}0_{3}3$ aufweisen[2]).

Hier sei noch hervorgehoben, daß man auf Grund der HEYDWEILLERschen Messungen wohl hauptsächlich wegen Fehlern an der Konzentration und der Dichte zu falschen Konzentrationsgängen der Refraktion kommen würde. Seine Resultate waren deshalb, wie K. FAJANS und H. KOHNER (XIV) gezeigt haben, für die Beurteilung von Konzentrationsgängen der Refraktion ungeeignet. Dagegen ermöglichen die von HEYDWEILLERs Mitarb. im U.V. gemessenen Brechungsindices wegen der weitgehenden Unabhängigkeit der Äquivalentdispersion von den erwähnten Fehlern wohl eine Feststellung von Dispersionsgängen[3]).

Da die abgeleiteten Dispersionswerte die zur Zeit genauesten[4]) sind, sei in Tabelle 1 das gesamte[5]) Zahlenmaterial wiedergegeben. In der ersten Vertikalreihe sind die Wellenlängen verzeichnet, für welche die in der zweiten Spalte zusammengestellten Differenzen $R_\lambda - R_{\text{Bezugswellenlänge}}$ für verschiedene Konzentrationen gebildet wurden. In Anlehnung an die im Sichtbaren gefundenen Dispersionsgänge wird eine lineare Abhängigkeit der Dispersion von der Konzentration angenommen[6]). Die Neigungen der die Meßpunkte bei 1 und 4 norm.

[1]) Die Relativfehler an den nach Messungen von HEYDWEILLER und Mitarbeitern berechneten Molvolumina dürften in dem maßgebenden Konzentrationsbereich höchstens 0·3 cm³ betragen. [2]) FLATOW, E., Ann. Physik (4) 12 (1903) 85. Eine Umrechnung auf die neueren Werte für n_0 (siehe Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN) sowie auf Vakuum erschien nicht lohnend. [3]) HEYDWEILLER hat Schlüsse dieser Art nicht gezogen. [4]) FORBES, G. S. und ELKINS, H. B. (J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 156) untersuchten eine Reihe von Elektrolyten im U.V., konnten aber wegen der von ihnen erzielten geringen Meßgenauigkeit — die Autoren geben R_λ nur auf 0·1 cm³ an — weder eine Abhängigkeit der Dispersion von der Konzentration noch einen Unterschied in den Dispersionen z. B. von $NaNO_3$ und KNO_3 feststellen. [5]) Die Messungen an LiJ und KJ wurden nicht ausgewertet, da sie C. LÜBBEN (loc. cit.) für nicht zuverlässig hielt. [6]) Zur Beobachtung von Feinheiten der Dispersionsgänge reicht die geringe Zahl und Genauigkeit der Meßpunkte nicht aus.

bzw. 2 und 4 norm. verbindenden Geraden können der letzten Rubrik entnommen werden. Zur Veranschaulichung der Stärke der Dispersionsgänge sind diese Werte in den Fig. 1 und 2 gegen ν^2 aufgetragen. Die in Tabelle 1 für $C = 0$ angegebenen Dispersionswerte wurden durch Extrapolation der mit den nach Fig. 1 und 2 wahrscheinlichsten Neigungen durch die Meßpunkte bei 4 norm. gehenden Geraden gewonnen[1]). Die Abweichungen der beiden übrigen Meßpunkte von den Geraden überschreiten nur selten 0·02 cm³. Mit wachsendem ν^2 nehmen die Neigungen $\Delta\mathfrak{D}/\Delta C$ zu. Die Krümmung der Kurven ist bei den negativen Gängen im allgemeinen stärker als bei den positiven. Die Elektrolyte, die negative Gänge aufweisen, absorbieren im U.V. bei längeren Wellen als die Salze mit positiven Gängen, deren ultraviolette Absorptionsbanden im ferneren U.V. im Gebiet der Wasserbanden unterhalb 1800 Å liegen.

In Übereinstimmung mit den eigenen Beobachtungen im sichtbaren Spektralbereich ändern sich auch hier mit der Konzentration die Dispersionen im analogen Sinne wie die Refraktionen[2]). Die Chloride, Bromide und Jodide der Alkalien besitzen negative Dispersions- und Refraktionsgänge, während die entsprechenden Gänge bei $NaClO_4$[3]) positiv sind[4]). Auf Grund der Dispersionsgänge im U.V. sind z. B. für NH_4F und $NaClO_3$ positive Refraktionsgänge zu erwarten, was sich schon aus den weniger genauen Relativwerten von R im U.V. ersehen läßt. In Analogie zum Verhalten der Refraktion sind die negativen Dispersionsgänge bei den Alkalihalogeniden um so steiler, je größer die Refraktion bzw. Dispersion des betreffenden Anions ist. Für gleiches Kation findet man nämlich für die Stärke der Dispersionsgänge die Reihenfolge:

$$CNS^-,\ J^- > Br^- > Cl^-,\ CH_3COO^-.$$

Bei gleichem Anion sollte, ebenso wie bei der Refraktion, auch eine Abhängigkeit der Stärke der Dispersionsgänge von der Feldwirkung des Kations zu beobachten sein. Allerdings reicht die Genauigkeit der Dispersionsgänge im U.V. nicht aus, um derartige Ab-

[1]) Die hier mitgeteilten Zahlenwerte weisen geringfügige Unterschiede gegenüber den von A. HEYDWEILLER in Physik. Z. **26** (1925) 526 zusammengestellten auf, da die dort angegebenen Zahlenwerte Mittelwerte sind. [2]) Ob Li_2SO_4 eine Ausnahme macht (vgl. XLVIII, Tabelle 8), soll durch neue Messungen entschieden werden. [3]) KOHNER, H., IX. KOHNER, H. und HÖLEMANN, P., XIX. [4]) TlF scheint einen positiven Dispersionsgang zu besitzen, doch wurden die wegen zu großer Verdünnung ungenauen Werte in Tabelle 1 nicht aufgenommen.

Tabelle 1.

Die Äquivalentdispersion einiger starker Elektrolyte im Ultraviolett (berechnet nach Messungen von A. HEYDWEILLER und Mitarb.).

$LiCl$: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{508{\cdot}6}$. $\Phi = 16{\cdot}8_5 + 1{\cdot}5_0 \sqrt{C_v}$. (G.)

λ in mμ	C_v = 0·000	$1{\cdot}01_3$	$2{\cdot}00_9$	$3{\cdot}95_6$	$-\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
$274{\cdot}8_5$	1·45	$1{\cdot}43_0$	$1{\cdot}43_0$	$1{\cdot}37_0$	$2{\cdot}_0$—$3{\cdot}_0$
257·3[1])	1·86	$1{\cdot}82_0$	$1{\cdot}82_0$	$1{\cdot}75_0$	$2{\cdot}_4$—$3{\cdot}_6$
231·3	2·87	$2{\cdot}78_0$	$2{\cdot}75_5$	$2{\cdot}66_0$	$4{\cdot}_1$—$4{\cdot}_9$
228·8	3·00	$2{\cdot}93_5$	$2{\cdot}89_0$	$2{\cdot}79_0$	$5{\cdot}_0$
226·5	3·15	$3{\cdot}09_5$	$3{\cdot}02_5$	$2{\cdot}92_0$	$5{\cdot}_1$—$5{\cdot}_7$
219·5	3·63	$3{\cdot}56_5$	$3{\cdot}48_0$	$3{\cdot}35_5$	$6{\cdot}_4$—$7{\cdot}_1$
$214{\cdot}4_5$	4·08	$4{\cdot}01_0$	$3{\cdot}90_5$	$3{\cdot}76_0$	$7{\cdot}_2$—$8{\cdot}_5$

$NaCl$: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{508{\cdot}6}$. $\Phi = 15{\cdot}5_5 + 2{\cdot}3_4 \sqrt{C_v}$. (G.)

λ in mμ	C_v = 0·000	$1{\cdot}01_2$	$2{\cdot}00_9$	$4{\cdot}00_3$	$-\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
361·3	$0{\cdot}44_5$	$0{\cdot}44_0$	$0{\cdot}45_0$	$0{\cdot}43_0$	$0{\cdot}_3$—$1{\cdot}_0$
$340{\cdot}3_5$	0·58	$0{\cdot}58_5$	$0{\cdot}58_0$	$0{\cdot}56_0$	$0{\cdot}_8$
313·3	$0{\cdot}84_5$	$0{\cdot}85_5$	$0{\cdot}87_5$	$0{\cdot}81_0$	$1{\cdot}_5$—$3{\cdot}_2$
$274{\cdot}8_5$	$1{\cdot}42_5$	$1{\cdot}42_5$	$1{\cdot}40_0$	$1{\cdot}36_5$	$1{\cdot}_7$—$2{\cdot}_0$
257·3	1·85	$1{\cdot}82_5$	$1{\cdot}83_5$	$1{\cdot}75_5$	$2{\cdot}_3$—$4{\cdot}_0$
231·3	2·90	$2{\cdot}84_5$	$2{\cdot}82_5$	$2{\cdot}72_0$	$4{\cdot}_2$—$5{\cdot}_2$

$CsCl$: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{508{\cdot}6}$. $\Phi = 38{\cdot}3_0 + 2{\cdot}4_2 \sqrt{C_v}$. (G.)

λ in mμ	C_v = 0·000	$0{\cdot}99_9$	$2{\cdot}00_1$	$3{\cdot}99_4$	$-\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
361·3	0·71	$0{\cdot}71_5$	$0{\cdot}70_5$	$0{\cdot}70_5$	0—$0{\cdot}_3$
346·7	0·85	$0{\cdot}84_5$	$0{\cdot}84_0$	$0{\cdot}84_5$	0
313·3	$1{\cdot}24_5$	$1{\cdot}23_5$	$1{\cdot}24_0$	$1{\cdot}23_5$	0—$0{\cdot}_2$
298·1	1·48	$1{\cdot}46_0$	$1{\cdot}47_5$	$1{\cdot}46_5$	0—$0{\cdot}_5$
288·1	$1{\cdot}66_5$	$1{\cdot}67_0$	$1{\cdot}66_5$	$1{\cdot}65_0$	$0{\cdot}_7$
$274{\cdot}8_5$	1·96	$1{\cdot}95_0$	$1{\cdot}95_0$	$1{\cdot}94_0$	$0{\cdot}_3$—$0{\cdot}_5$
257·3	2·48	$2{\cdot}47_0$	$2{\cdot}47_0$	$2{\cdot}44_5$	$1{\cdot}_0$—$1{\cdot}_3$

$^1/_2\, NiCl_2$: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{467{\cdot}8}$. $\Phi = 1{\cdot}9_4 + 2{\cdot}4_8 \sqrt{C_v}$. (H.)

λ in mμ	C_v = 0·000	$1{\cdot}00_2$	$2{\cdot}03_7$	$4{\cdot}01_4$	$-\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
340·4	0·55	$0{\cdot}54_0$	$0{\cdot}53_0$	$0{\cdot}55_0$	$(-0{\cdot}_3)$—$(-1{\cdot}_0)$
325·3	0·67	$0{\cdot}66_5$	$0{\cdot}65_5$	$0{\cdot}67_5$	$(-0{\cdot}_3)$—$(-1{\cdot}_0)$
298·1	0·96	$0{\cdot}96_5$	$0{\cdot}95_5$	$0{\cdot}95_5$	0—$0{\cdot}_3$
274·9	$1{\cdot}34_5$	$1{\cdot}35_5$	$1{\cdot}32_0$	$1{\cdot}33_5$	$(-0{\cdot}_7)$—$0{\cdot}_7$
257·3	1·73	$1{\cdot}77_0$	$1{\cdot}72_0$	$1{\cdot}72_0$	0—$1{\cdot}_7$
231·3	—	$2{\cdot}73_5$	$2{\cdot}65_0$	—	

CH_3COOLi: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{467{\cdot}8}$. $\Phi = 40{\cdot}2_2 + 0{\cdot}8_1 \sqrt{C_v}$. (H.)

λ in mμ	C_v = 0·000	$1{\cdot}04_7$	$2{\cdot}02_2$	$4{\cdot}03_3$	$-\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
361·3	0·44	$0{\cdot}43_5$	$0{\cdot}46_0$	$0{\cdot}43_5$	0—$1{\cdot}_2$
340·4	0·58	$0{\cdot}56_5$	$0{\cdot}57_5$	$0{\cdot}57_0$	$(-0{\cdot}_2)$—$0{\cdot}_2$
325·3	0·71	$0{\cdot}70_5$	$0{\cdot}70_5$	$0{\cdot}69_0$	$0{\cdot}_6$
298·1	1·03	$1{\cdot}01_0$	$1{\cdot}02_0$	$0{\cdot}99_5$	$0{\cdot}_7$—$1{\cdot}_3$
274·9	$1{\cdot}41_5$	$1{\cdot}39_0$	$1{\cdot}39_5$	$1{\cdot}34_5$	$1{\cdot}_5$—$2{\cdot}_5$
257·3	1·91	$1{\cdot}91_0$	$1{\cdot}85_5$	$1{\cdot}79_5$	$3{\cdot}_0$—$3{\cdot}_8$

[1]) In der von A. HEYDWEILLER (Physik. Z. **26** (1925) 541) aufgestellten Tabelle muß unter λ an Stelle von 251·4 die Wellenlängenangabe 257·3 stehen.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$^1/_2\ MnCl_2$: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{467{\cdot}8}$. $\Phi = 9{\cdot}8_4 + 1{\cdot}8_1 \sqrt{C_v}$. (*H.*)

λ in mμ	$C_v = 0{\cdot}000$	$1{\cdot}01_3$	$2{\cdot}02_4$	$4{\cdot}04_2$	$-\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
361·3	0·43	$0{\cdot}46_0$	$0{\cdot}42_5$	$0{\cdot}41_5$	$0{\cdot}_5{-}1{\cdot}_5$
340·4	$0{\cdot}57_5$	$0{\cdot}59_0$	$0{\cdot}56_5$	$0{\cdot}55_5$	$0{\cdot}_5{-}1{\cdot}_2$
325·3	0·71	$0{\cdot}71_5$	$0{\cdot}69_0$	$0{\cdot}67_5$	$0{\cdot}_7{-}1{\cdot}_3$
298·1	1·03	$1{\cdot}03_5$	$0{\cdot}99_5$	$0{\cdot}97_0$	$1{\cdot}_2{-}2{\cdot}_2$
274·9	$1{\cdot}43_5$	$1{\cdot}41_5$	$1{\cdot}37_5$	$1{\cdot}33_5$	$2{\cdot}_0{-}2{\cdot}_7$
257·3	1·87	$1{\cdot}82_5$	$1{\cdot}78_0$	$1{\cdot}72_5$	$2{\cdot}_3{-}3{\cdot}_0$
231·4	2·88	$2{\cdot}80_5$	$2{\cdot}72_5$	$2{\cdot}57_5$	$7{\cdot}_5$

LiBr: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{508{\cdot}60}$. $\Phi = 25{\cdot}8_2 + 1{\cdot}2_6 \sqrt{C_v}$. (*G.*)

λ in mμ	$C_v = 0{\cdot}000$	$1{\cdot}02_5$	$2{\cdot}14_4$	$3{\cdot}99_9$	$-\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
467·8	$0{\cdot}11_5$	$0{\cdot}11_5$	$0{\cdot}11_5$	$0{\cdot}11_5$	0
441·3	0·23	$0{\cdot}23_5$	$0{\cdot}24_0$	$0{\cdot}22_0$	$0{\cdot}_5{-}1{\cdot}_1$
361·3	0·81	$0{\cdot}80_0$	$0{\cdot}81_0$	$0{\cdot}78_5$	$0{\cdot}_5{-}1{\cdot}_3$
$346{\cdot}4_5$	$1{\cdot}0_0$	$0{\cdot}97_0$	$0{\cdot}97_5$	$0{\cdot}96_5$	$0{\cdot}_2{-}0{\cdot}_5$
$340{\cdot}3_5$	1·10	$1{\cdot}08_9$	$1{\cdot}08_0$	$1{\cdot}06_0$	$1{\cdot}_1$
334·5	1·19	$1{\cdot}14_5$	$1{\cdot}17_5$	$1{\cdot}15_0$	$0\ {-}1{\cdot}_3$
$330{\cdot}2_5$	1·26	$1{\cdot}25_0$	$1{\cdot}25_0$	$1{\cdot}21_5$	$1{\cdot}_2{-}1{\cdot}_9$
$325{\cdot}2_5$	$1{\cdot}35_5$	$1{\cdot}32_5$	$1{\cdot}34_0$	$1{\cdot}30_5$	$0{\cdot}_7{-}1{\cdot}_9$
313·3	1·61	$1{\cdot}60_5$	$1{\cdot}59_0$	$1{\cdot}55_0$	$1{\cdot}_8{-}2{\cdot}_1$
308·1	1·71	$1{\cdot}69_0$	$1{\cdot}68_5$	$1{\cdot}64_5$	$1{\cdot}_5{-}2{\cdot}_1$
307·6	$1{\cdot}73_5$	$1{\cdot}71_0$	$1{\cdot}71_0$	$1{\cdot}66_5$	$1{\cdot}_5{-}2{\cdot}_4$
$301{\cdot}8_5$	1·89	$1{\cdot}88_0$	$1{\cdot}86_0$	$1{\cdot}81_0$	$2{\cdot}_4{-}2{\cdot}_7$
$298{\cdot}0_5$	$1{\cdot}99_5$	$1{\cdot}95_5$	$1{\cdot}95_0$	$1{\cdot}90_5$	$1{\cdot}_7{-}2{\cdot}_4$
288·1	2·31	$2{\cdot}31_0$	$2{\cdot}26_0$	$2{\cdot}20_5$	$3{\cdot}_0{-}3{\cdot}_6$
280·1	2·58	$2{\cdot}56_5$	$2{\cdot}53_0$	$2{\cdot}46_0$	$3{\cdot}_7$
277·2	$2{\cdot}70_5$	$2{\cdot}66_5$	$2{\cdot}65_0$	$2{\cdot}57_5$	$3{\cdot}_1{-}4{\cdot}_0$
$274{\cdot}8_5$	$2{\cdot}82_5$	$2{\cdot}79_0$	$2{\cdot}75_0$	$2{\cdot}68_5$	$3{\cdot}_5$
257·3	3·78	$3{\cdot}74_0$	$3{\cdot}66_5$	$3{\cdot}58_0$	$4{\cdot}_6{-}5{\cdot}_4$
255·8	$3{\cdot}88_5$	$3{\cdot}84_0$	$3{\cdot}77_5$	$3{\cdot}68_0$	$5{\cdot}_1{-}5{\cdot}_4$
250·2	4·32	$4{\cdot}26_0$	$4{\cdot}18_5$	$4{\cdot}08_5$	$5{\cdot}_4{-}6{\cdot}_0$

RbBr: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{508{\cdot}60}$. $\Phi = 38{\cdot}0_0 + 2{\cdot}1_7 \sqrt{C_v}$. (*G.*)

λ in mμ	$C_v = 0{\cdot}000$	$1{\cdot}02_0$	$2{\cdot}03_1$	$4{\cdot}07_2$	$-\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
467·8	$0{\cdot}17_5$	$0{\cdot}17_0$	$0{\cdot}17_5$	$0{\cdot}17_0$	$0\ {-}0{\cdot}_2$
441·3	0·30	$0{\cdot}29_5$	$0{\cdot}30_0$	$0{\cdot}29_5$	$0\ {-}0{\cdot}_2$
361·3	$0{\cdot}93_5$	$0{\cdot}93_0$	$0{\cdot}92_0$	$0{\cdot}91_5$	$0{\cdot}_2{-}0{\cdot}_5$
$346{\cdot}4_5$	$1{\cdot}13_5$	$1{\cdot}13_5$	$1{\cdot}11_5$	$1{\cdot}10_5$	$0{\cdot}_5{-}0{\cdot}_7$
$340{\cdot}3_5$	1·25	$1{\cdot}22_0$	$1{\cdot}22_0$	$1{\cdot}21_0$	$0{\cdot}3{-}0{\cdot}_5$
334·5	(1·35)	$1{\cdot}30_0$	$1{\cdot}31_0$	$1{\cdot}31_0$	$(-0{\cdot}_3){-}0$
$330{\cdot}2_5$	1·42	$1{\cdot}40_5$	$1{\cdot}39_0$	$1{\cdot}37_0$	$1{\cdot}_0{-}1{\cdot}_2$
$325{\cdot}2_5$	$1{\cdot}51_5$	$1{\cdot}50_5$	$1{\cdot}48_0$	$1{\cdot}46_5$	$0{\cdot}_7{-}1{\cdot}_3$
313·3	1·79	$1{\cdot}76_0$	$1{\cdot}76_0$	$1{\cdot}73_5$	$0{\cdot}_8{-}1{\cdot}_2$
308·1	1·89	$1{\cdot}86_5$	$1{\cdot}86_0$	$1{\cdot}83_5$	$1{\cdot}_0{-}1{\cdot}_2$
307·6	1·92	$1{\cdot}90_0$	$1{\cdot}89_0$	$1{\cdot}85_5$	$1{\cdot}_1{-}1{\cdot}_7$
$301{\cdot}8_5$	2·09	$2{\cdot}05_5$	$2{\cdot}05_0$	$2{\cdot}02_0$	$1{\cdot}_1{-}1{\cdot}_5$
$298{\cdot}0_5$	2·20	$2{\cdot}17_0$	$2{\cdot}15_0$	$2{\cdot}12_0$	$1{\cdot}_6$
288·1	2·53	$2{\cdot}51_5$	$2{\cdot}48_0$	$2{\cdot}43_5$	$2{\cdot}_3$
280·1	2·83	$2{\cdot}79_0$	$2{\cdot}77_5$	$2{\cdot}71_0$	$2{\cdot}_6{-}3{\cdot}_2$
277·2	2·94	$2{\cdot}96_0$	$2{\cdot}90_5$	$2{\cdot}81_5$	$4{\cdot}_5{-}4{\cdot}_9$
$274{\cdot}8_5$	3·05	$3{\cdot}05_5$	$3{\cdot}01_0$	$2{\cdot}92_0$	$4{\cdot}_5$
257·3	4·10	$4{\cdot}07_0$	$4{\cdot}00_5$	$3{\cdot}90_0$	$5{\cdot}_1{-}5{\cdot}_6$
255·8	4·20	$4{\cdot}18_0$	$4{\cdot}12_5$	$3{\cdot}99_5$	$6{\cdot}_1$
250·2	4·63	$4{\cdot}62_5$	$4{\cdot}53_0$	$4{\cdot}41_5$	$5{\cdot}_6{-}6{\cdot}_9$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

NaJ: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{460{\cdot}09}$. $\Phi = 34{\cdot}8_0 + 1{\cdot}5_7 \sqrt{C_v}$. (*G.*)

λ in $m\mu$	$C_v = 0{\cdot}000$	$1{\cdot}24_8$	$2{\cdot}47_6$	$3{\cdot}74_0$	$-\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
$441{\cdot}3$	$0{\cdot}23$	$(0{\cdot}29_0)$	$0{\cdot}22_5$	$0{\cdot}22_5$	0
$384{\cdot}9$	$1{\cdot}23_5$	$1{\cdot}21_5$	$1{\cdot}20_5$	$1{\cdot}18_5$	$1{\cdot}_2$—$1{\cdot}_6$
$374{\cdot}9_5$	$1{\cdot}46$	$1{\cdot}44_0$	$1{\cdot}42_0$	$1{\cdot}39_0$	$1{\cdot}_6$—$2{\cdot}_0$
$361{\cdot}3$	$1{\cdot}85_5$	$1{\cdot}83_5$	$1{\cdot}80_0$	$1{\cdot}76_5$	$2{\cdot}_8$
$346{\cdot}6_5$	$2{\cdot}33_5$	$2{\cdot}30_5$	$2{\cdot}26_0$	$2{\cdot}21_5$	$3{\cdot}_5$
$340{\cdot}3_5$	$2{\cdot}58$	$2{\cdot}53_5$	$2{\cdot}49_5$	$2{\cdot}44_5$	$3{\cdot}_7$
$333{\cdot}3_5$	$2{\cdot}89_5$	$2{\cdot}84_5$	$2{\cdot}79_0$	$2{\cdot}73_5$	$4{\cdot}_4$
$325{\cdot}2_5$	$3{\cdot}26$	$3{\cdot}19_5$	$3{\cdot}14_5$	$3{\cdot}08_0$	$4{\cdot}_5$—$5{\cdot}_1$
$313{\cdot}3$	$3{\cdot}99$	$3{\cdot}89_5$	$3{\cdot}83_5$	$3{\cdot}75_5$	$5{\cdot}_6$—$6{\cdot}_3$
$308{\cdot}1$	$4{\cdot}30$	$4{\cdot}18_0$	$4{\cdot}10_5$	$4{\cdot}02_0$	$6{\cdot}_5$
$298{\cdot}0_5$	$5{\cdot}11$	$5{\cdot}00_0$	$4{\cdot}90_5$	$4{\cdot}77_5$	$9{\cdot}_0$—$10{\cdot}_2$
$288{\cdot}1$	$6{\cdot}12$	$5{\cdot}95_5$	$5{\cdot}83_0$	$5{\cdot}68_5$	$10{\cdot}_8$—$11{\cdot}_4$
$283{\cdot}7$	$6{\cdot}61$	$6{\cdot}45_5$	$6{\cdot}29_5$	$6{\cdot}13_5$	$12{\cdot}_7$
$274{\cdot}8_5$	$8{\cdot}01_5$	$7{\cdot}72_5$	$7{\cdot}54_5$	$7{\cdot}31_0$	$16{\cdot}_5$—$18{\cdot}_5$

LiCNS: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{467{\cdot}8}$. $\Phi = 39{\cdot}4_5 + 0{\cdot}8_5 \sqrt{C_v}$. (*H.*)

λ in $m\mu$	$C_v = 0{\cdot}000$	$1{\cdot}03_1$	$2{\cdot}08_2$	$3{\cdot}46_5$	$-\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
$361{\cdot}2$	$1{\cdot}12$	$1{\cdot}09_5$	$1{\cdot}08_0$	$1{\cdot}09_0$	$(-0{\cdot}_6)$—$0{\cdot}_2$
$340{\cdot}5$	$1{\cdot}52$	$1{\cdot}49_5$	$1{\cdot}47_5$	$1{\cdot}46_0$	$1{\cdot}_3$
$325{\cdot}3$	$1{\cdot}88_5$	$1{\cdot}85_0$	$1{\cdot}83_0$	$1{\cdot}80_5$	$1{\cdot}_8$
$298{\cdot}1$	$2{\cdot}84$	$2{\cdot}78_0$	$2{\cdot}73_5$	$2{\cdot}64_5$	$5{\cdot}_5$—$6{\cdot}_5$
$274{\cdot}9$	$4{\cdot}25$	$4{\cdot}05_0$	$3{\cdot}93_5$	$3{\cdot}75_5$	$12{\cdot}_3$—$13{\cdot}_0$

LiClO₃: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{467{\cdot}8}$. $\Phi = 33{\cdot}9_2 + 1{\cdot}6_3 \sqrt{C_v}$. (*H.*)

λ in $m\mu$	$C_v = 0{\cdot}000$	$1{\cdot}02_3$	$2{\cdot}04_3$	$4{\cdot}09_0$	$-\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
$361{\cdot}3$	$0{\cdot}34$	$0{\cdot}34_0$	$0{\cdot}33_0$	$0{\cdot}33_0$	0 —$0{\cdot}_3$
$340{\cdot}4$	$0{\cdot}44$	$0{\cdot}44_0$	$0{\cdot}44_0$	$0{\cdot}44_0$	0
$325{\cdot}3$	$0{\cdot}54$	$0{\cdot}53_0$	$0{\cdot}53_5$	$0{\cdot}53_0$	0 —$0{\cdot}_2$
$298{\cdot}1$	$0{\cdot}76$	$0{\cdot}74_5$	$0{\cdot}75_5$	$0{\cdot}74_0$	$0{\cdot}_2$—$0{\cdot}_7$
$274{\cdot}9$	$1{\cdot}03$	$1{\cdot}03_0$	$1{\cdot}02_0$	$1{\cdot}02_0$	$0{\cdot}_0$—$0{\cdot}_3$
$257{\cdot}3$	$1{\cdot}29$	$1{\cdot}29_5$	$1{\cdot}28_5$	$1{\cdot}28_5$	$0{\cdot}_0$—$0{\cdot}_3$

NaClO₃: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{460{\cdot}1}$. $\Phi = 34{\cdot}1_1 + 2{\cdot}8_8 \sqrt{C_v}$. (*H.*)

λ in $m\mu$	$C_v = 0{\cdot}000$	$1{\cdot}02_3$	$2{\cdot}00_0$	$3{\cdot}84_5$	$+\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
$399{\cdot}5$	$0{\cdot}17$	$0{\cdot}15_0$	$0{\cdot}21_0$	$0{\cdot}17_5$	$(-2{\cdot}_0)$—$0{\cdot}_9$
$361{\cdot}3$	$0{\cdot}35$	$0{\cdot}32_5$	$0{\cdot}35_5$	$0{\cdot}35_5$	0—$1{\cdot}_0$
$343{\cdot}8$	$0{\cdot}45$	$0{\cdot}43_0$	$0{\cdot}45_0$	$0{\cdot}44_5$	$(-0{\cdot}_2)$—$0{\cdot}_5$
$334{\cdot}5$	$0{\cdot}48$	$0{\cdot}47_0$	$0{\cdot}50_0$	$0{\cdot}49_5$	$(-0{\cdot}_2)$—$0{\cdot}_9$
$330{\cdot}3$	$0{\cdot}51$	$0{\cdot}49_5$	$0{\cdot}55_0$	$0{\cdot}52_0$	$(-1{\cdot}_2)$—$0{\cdot}_9$
$308{\cdot}1$	$0{\cdot}69$	$0{\cdot}67_0$	$0{\cdot}68_5$	$0{\cdot}70_5$	$1{\cdot}_1$
$298{\cdot}1$	$0{\cdot}80$	$0{\cdot}78_5$	$0{\cdot}81_0$	$0{\cdot}82_0$	$0{\cdot}_6$—$1{\cdot}_2$
$288{\cdot}1$	$0{\cdot}90$	$0{\cdot}90_0$	$0{\cdot}93_0$	$0{\cdot}93_5$	$0{\cdot}_2$—$1{\cdot}_2$
$280{\cdot}1$	$1{\cdot}00$	$1{\cdot}00_0$	$1{\cdot}04_0$	$1{\cdot}04_0$	0—$1{\cdot}_3$
$277{\cdot}2$	$1{\cdot}04$	$1{\cdot}04_0$	$1{\cdot}08_5$	$1{\cdot}08_0$	$(-0{\cdot}_2)$—$1{\cdot}_3$
$274{\cdot}9$	$1{\cdot}08$	$1{\cdot}08_5$	$1{\cdot}11_5$	$1{\cdot}12_0$	$0{\cdot}_2$—$1{\cdot}_2$
$257{\cdot}3$	$1{\cdot}38$	$1{\cdot}40_0$	$1{\cdot}43_5$	$1{\cdot}42_0$	$(-0{\cdot}_8)$—$0{\cdot}_6$
$255{\cdot}8$	$1{\cdot}41$	$1{\cdot}43_5$	$1{\cdot}47_0$	$1{\cdot}45_0$	$(-1{\cdot}_1)$—$0{\cdot}_5$
$250{\cdot}2$	$1{\cdot}58$	$1{\cdot}60_0$	$1{\cdot}60_5$	$1{\cdot}57_5$	$(-0{\cdot}_9)$—$1{\cdot}_6$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$NaClO_4$: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{460\cdot09}$. $\Phi = 40\cdot8_1 + 2\cdot5_7 \sqrt{C_v}$ [1]).

λ in mμ	$C_v = 0\cdot000$	$1\cdot00_1$	$2\cdot00_2$	$3\cdot99_1$	$+\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
361·3	0·22	$0\cdot22_5$	$0\cdot22_5$	$0\cdot23_5$	$0^{\cdot}_2$—$0^{\cdot}_5$
$346\cdot6_5$	0·27	$0\cdot27_0$	$0\cdot28_0$	$0\cdot28_5$	$0^{\cdot}_2$—$0^{\cdot}_5$
$340\cdot3_5$	0·29	$0\cdot28_5$	$0\cdot30_0$	$0\cdot31_0$	$0^{\cdot}_5$—$0^{\cdot}_8$
333·4	0·32	$0\cdot33_0$	$0\cdot33_0$	$0\cdot34_0$	$0^{\cdot}_3$—$0^{\cdot}_5$
$325\cdot2_5$	$0\cdot35_5$	$0\cdot35_5$	$0\cdot36_5$	$0\cdot38_0$	$0^{\cdot}_7$
313·3	0·41	$0\cdot41_0$	$0\cdot42_5$	$0\cdot44_0$	$0^{\cdot}_7$—$1^{\cdot}_0$
308·1	$0\cdot43_5$	$0\cdot43_5$	$0\cdot45_0$	$0\cdot46_5$	$0^{\cdot}_7$—$1^{\cdot}_0$
$298\cdot0_5$	0·50	$0\cdot49_5$	$0\cdot51_0$	$0\cdot53_0$	$1^{\cdot}_0$—$1^{\cdot}_2$
288·1	$0\cdot56_5$	$0\cdot57_0$	$0\cdot58_5$	$0\cdot60_5$	$1^{\cdot}_0$
$274\cdot8_5$	$0\cdot65_5$	$0\cdot65_5$	$0\cdot68_0$	$0\cdot70_5$	$1^{\cdot}_2$—$1^{\cdot}_7$
257·3	0·82	$0\cdot83_0$	$0\cdot85_5$	$0\cdot88_5$	$1^{\cdot}_5$—$1^{\cdot}_8$
231·3	$1\cdot18_5$	$1\cdot19_0$	$1\cdot21_0$	$1\cdot25_5$	$2^{\cdot}_2$

$^1/_2\, Li_2SO_4$: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{467\cdot82}$. $\Phi = 5\cdot7_4 + 3\cdot2_2 \sqrt{C_v}$ [2]).

λ in mμ	$C_v = 0\cdot000$	$0\cdot87_1$	$1\cdot74_4$	$3\cdot49_3$	$+\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
361·3	0·10	$0\cdot09_5$	$0\cdot10_5$	$0\cdot10_5$	0—$0^{\cdot}_4$
$340\cdot3_5$	$0\cdot13_5$	$0\cdot13_5$	$0\cdot13_5$	$0\cdot14_0$	$0^{\cdot}_2$
$325\cdot2_5$	0·16	$0\cdot16_5$	$0\cdot16_0$	$0\cdot17_0$	$0^{\cdot}_2$—$0^{\cdot}_6$
$298\cdot0_5$	0·23	$0\cdot26_0$	$0\cdot23_5$	$0\cdot24_0$	(—$0^{\cdot}_8$)—$0^{\cdot}_3$
$274\cdot8_5$	0·30	$0\cdot30_0$	$0\cdot30_5$	$0\cdot31_5$	$0^{\cdot}_6$
257·3	$0\cdot36_5$	$0\cdot38_0$	$0\cdot36_0$	$0\cdot38_0$	0—$1^{\cdot}_1$

NH_4F: $\mathfrak{D} = R_\lambda - R_{460\cdot09}$. $\Phi = 16\cdot0_0 + 3\cdot47_5 \sqrt{C_v}$. (*H.*)

λ in mμ	$C_v = 0\cdot000$	$1\cdot02_5$	$2\cdot03_6$	$4\cdot07_6$	$+\Delta\mathfrak{D}/\Delta C \cdot 10^2$
441·3	$0\cdot01_5$	$0\cdot01_5$	$0\cdot01_5$	$0\cdot01_5$	0
$422\cdot9_5$	$0\cdot03_5$	$0\cdot04_5$	$0\cdot03_0$	$0\cdot03_0$	(—$0^{\cdot}_5$)—0
361·3	$0\cdot12_5$	$0\cdot13_0$	$0\cdot13_0$	$0\cdot13_5$	$0^{\cdot}_2$
$346\cdot6_5$	0·15	$0\cdot15_0$	$0\cdot16_0$	$0\cdot16_0$	0—$0^{\cdot}_3$
$340\cdot3_5$	$0\cdot16_5$	$0\cdot16_0$	$0\cdot17_0$	$0\cdot17_5$	$0^{\cdot}_2$—$0^{\cdot}_5$
$333\cdot3_5$	$0\cdot18_5$	$0\cdot19_0$	$0\cdot18_5$	$0\cdot19_5$	$0^{\cdot}_2$—$0^{\cdot}_5$
$325\cdot2_5$	$0\cdot20_5$	$0\cdot20_5$	$0\cdot21_0$	$0\cdot22_0$	$0^{\cdot}_5$
313·3	0·24	$0\cdot24_5$	$0\cdot25_0$	$0\cdot25_5$	$0^{\cdot}_3$
308·1	$0\cdot25_5$	$0\cdot26_0$	$0\cdot26_5$	$0\cdot27_5$	$0^{\cdot}_5$
$298\cdot0_5$	0·28	$0\cdot29_0$	$0\cdot29_5$	$0\cdot31_0$	$0^{\cdot}_7$
288·1	0·32	$0\cdot32_5$	$0\cdot33_5$	$0\cdot34_5$	$0^{\cdot}_2$—$0^{\cdot}_7$
$274\cdot8_5$	0·38	$0\cdot39_5$	$0\cdot39_5$	$0\cdot41_0$	$0^{\cdot}_5$—$0^{\cdot}_7$
257·3	0·48	$0\cdot49_0$	$0\cdot50_5$	$0\cdot52_0$	$0^{\cdot}_7$—$1^{\cdot}_0$

stufungen klar zum Vorschein zu bringen. Nur bei *CsCl* sind die Effekte wesentlich schwächer als bei *NaCl* und *LiCl*. Eventuell mögliche Unterschiede in den Gängen von *NaCl* und *LiCl* einerseits und von *LiBr* und *RbBr* andererseits scheinen innerhalb der Fehlergrenze zu liegen. Dagegen ergibt sich aus den eigenen Messungen

[1]) Extrapoliert nach Messungen von HÖLEMANN, P. und KOHNER, H., XIX.

[2]) Extrapoliert nach Messungen von KOHNER, H., IX.

im sichtbaren Gebiet (XLVIII) eine deutliche Verminderung der Steilheit der Dispersionsgänge bei $^1/_2\,SrCl_2$, *NaCl* und *KCl* im Sinne der abnehmenden Feldwirkung der Kationen. Insgesamt darf also

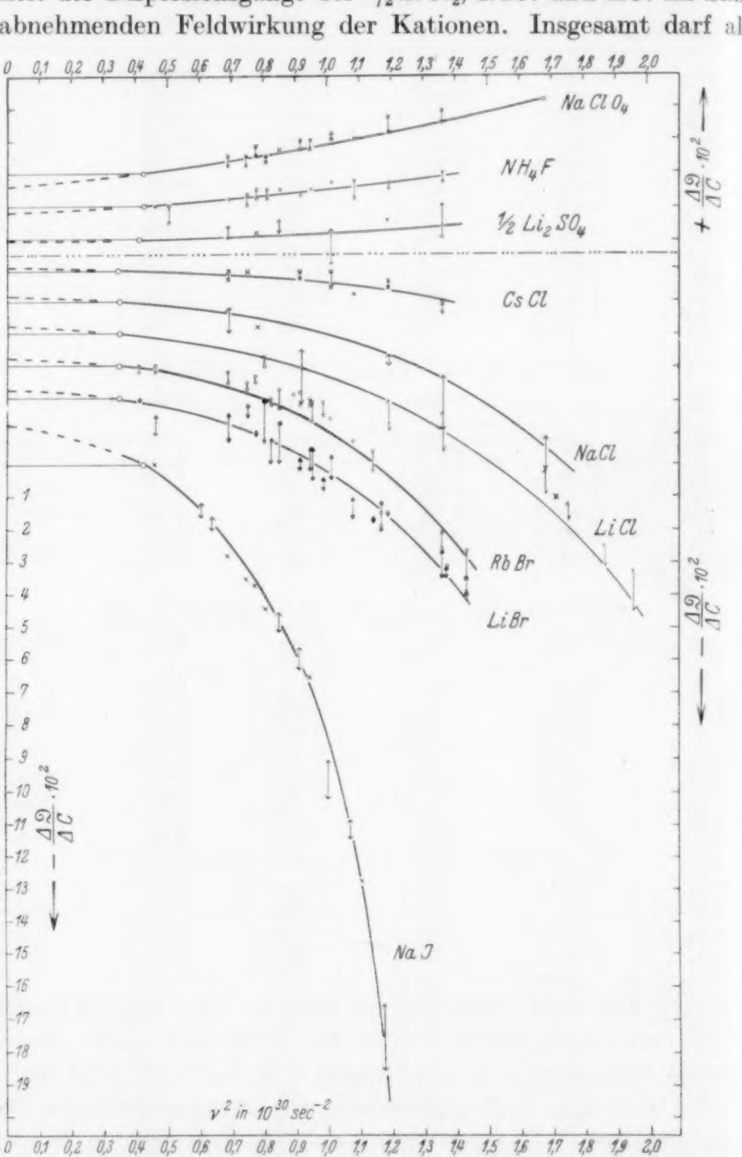


Fig. 1. Die Neigungen der Dispersions-Konzentrationsgänge im U.V. in Abhängigkeit von ν^2.

für die Abstufung der Stärke der Gänge der Äquivalentrefraktion und -dispersion bei gleichem Anion die Reihe aufgestellt werden:

$$\frac{1}{2}\,Sr^{2+} > Na^{+} > K^{+} > Cs^{+}.$$

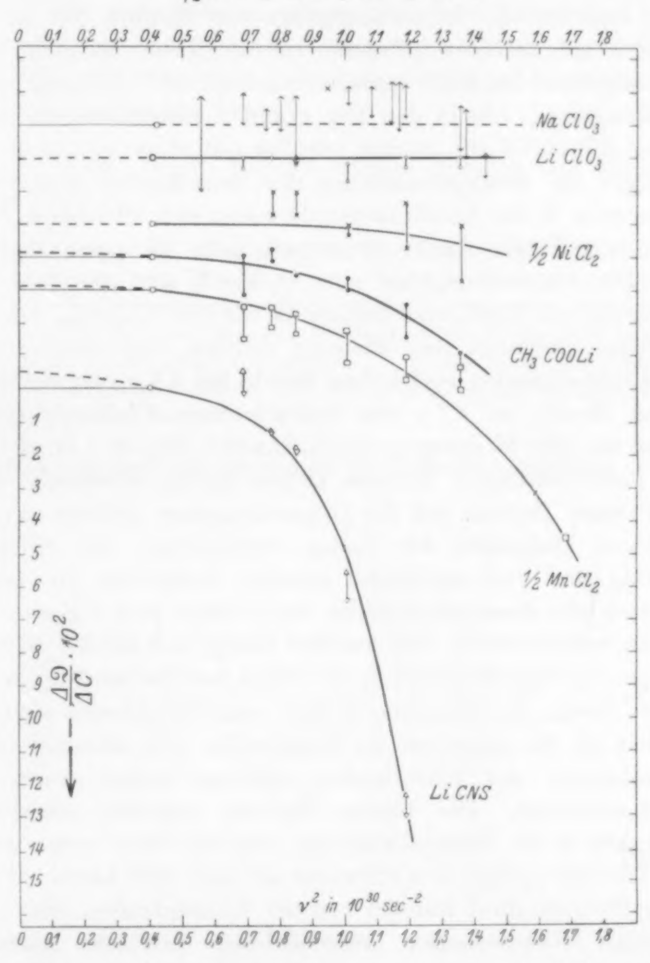


Fig. 2. Die Neigungen der Dispersions-Konzentrationsgänge im U.V. in Abhängigkeit von ν^2.

In der vorhergehenden Mitteilung II. konnte für den Fall des $NaCl$ gezeigt werden, daß die Dispersionsgänge auf eine symbate Veränderung von Eigenfrequenz und Übergangswahrscheinlichkeit der langwelligen ultravioletten Absorptionsbande des Cl-Ions zurück-

zuführen sind. Im Refraktionsgang dagegen wirken sich hauptsächlich entsprechende Veränderungen von im ferneren U.V. liegenden Banden aus, die auch den größten Beitrag zum Refraktionswert liefern. Daß für die Dispersionsgänge der Einfluß der den Meßfrequenzen am nächsten gelegenen ultravioletten Banden der Anionen maßgebend ist, dafür sprechen auch die im U.V. aufgefundenen Dispersionsgänge. Die in den Fig. 1 und 2 zusammengestellten Beträge der $\Delta\mathfrak{D}/\Delta C$-Werte steigen nämlich mit ν^2 um so rascher an, je langwelliger die Absorptionsstellen der betreffenden Anionen sind. Die Kurven z. B. der Alkalihalogenide lassen sich offenbar in einzelne für das betreffende Anion charakteristische Gruppen zusammenfassen. Die Dispersionsgänge von $^1/_2\,MnCl_2$ sind ungefähr ebenso stark wie die von $NaCl$, aber stärker als die von $^1/_2\,NiCl_2$. Die schwachen Dispersionsgänge des letzteren dürften eine Folge der Auswirkung der schmalen und hohen Bande bei 0·4 μ und der breiten, niedrigen Bande bei 0·7 μ des hydratisierten Ni-Ions[1]) sein. Da sich aber aus den Messungen von G. Limann (loc. cit.) im sichtbaren Gebiet keine bündigen Schlüsse ziehen lassen, inwieweit sich ein Einfluß dieser Banden auf die Dispersionsgänge geltend macht, sei eine nähere Diskussion für später vorbehalten. Die Effekte bei CH_3COOLi sind von annähernd gleicher Größe wie die bei $LiCl$, liegen doch die Absorptionsstellen des Acetat- und Chlorions ziemlich nahe beisammen[2]). Die starken Gänge bei $LiCNS$ weisen auf eine Lage der Eigenfrequenz in der Nähe der Jodbanden hin[3]). Die positiven Gänge der Fluoride, Sulfate und Perchlorate sind relativ schwächer als die negativen der Halogenide. Die ultravioletten Absorptionsbanden der betreffenden Anionen liegen innerhalb des Wasserkontinuums. Die beiden Chlorate besitzen innerhalb der Fehlergrenze keine Dispersionsgänge, was bei ihrer recht beträchtlichen Äquivalentdispersion entweder auf eine sehr kleine Abhängigkeit der Beiträge ihrer Banden von der Konzentration oder auf eine gegenseitige Kompensation verschiedener Einflüsse hinzuweisen scheint.

[1]) Vgl. z. B. Houstoun, R. A., Proc. Roy. Soc. Edinburgh **31** (1911) 538.
[2]) Bei in Wasser gelöster Essigsäure bzw. CH_3COONa beginnt ein starker Anstieg der Absorption bei 1900 bzw. 1850 Å. Ley, H. und Arends, B., Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 234. Grossmann, P., Z. physik. Chem. (B) **109** (1924) 305.
[3]) An Rhodaniden und Cyaniden sowie Chloraten liegen noch keine Absorptionsmessungen vor.

Wegen der relativ geringen Genauigkeit der hier mitgeteilten Dispersionswerte sei vorläufig von einer quantitativen Diskussion der Dispersionsgänge abgesehen, bis eigene Messungen im U.V. vorliegen[1]). Auf den Zusammenhang zwischen Dispersion und Absorption wurde schon in der vorhergehenden Mitteilung eingegangen. Dort findet sich auch eine Aufteilung der Dispersionswerte der gelösten Salze in die der Ionen[2]).

Herrn Prof. Dr. K. Fajans danken wir für das Interesse an dieser Arbeit.

[1]) Zur Prüfung und Erweiterung der Ergebnisse dieser Arbeit ist zur Zeit im hiesigen Institut mit Hilfe eines neuen Spektralinterferometers, das mittels einer Aufnahme Brechungsindexmessungen von $1\,\mu$ bis etwa 1800 Å gestattet, die Untersuchung der Dispersion von Elektrolyten bis in die Nähe der Absorptionsgebiete in Angriff genommen worden. [2]) Die in Tabelle 1 unter $C=0$ angegebenen Dispersionswerte der *Na*- und *Li*-Salze stellen die Dispersionswerte der betreffenden Anionen dar.

Physikalisch-chemisches Institut an der Universität München.

Zur Deutung der Konzentrationsgänge der Äquivalentrefraktion starker Elektrolyte[1]).

Von

A. Kruis.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 7. 36.)

Die bei den Elektrolyten *NaBr*, *NaCl*, *KCl*, $SrCl_2$ und Na_2SO_4 bei 25·00° gefundene Abweichung des Verlaufes der Äquivalentrefraktion unterhalb 1 norm. von den auf Grund des annähernd linearen Ganges im konzentrierten Gebiet extrapolierten Werten wird auf eine Erniedrigung der Refraktion der von den Ionen weiter entfernten Wassermoleküle zurückgeführt. Diese im verdünnten Gebiet zum Vorschein kommende refraktometrische Beeinflussung des Wassers dürfte auf einer Änderung, sei es der quasikristallinen Struktur oder des Polymerisationsgrades des Verdünnungswassers durch die Ionen des gelösten Elektrolyten beruhen.

1. Die annähernd linearen Konzentrationsgänge der scheinbaren Äquivalentrefraktion oberhalb 2 norm. ließen sich in vielen Fällen qualitativ auf Grund der Annahme deuten[2]), daß mit steigender Konzentration eine zunehmende Anzahl von Ionen in unmittelbare Berührung mit entgegengesetzt geladenen Ionen kommt unter Wegschieben der sie trennenden Wassermoleküle (Ionenassoziation[3])). Bei der Diskussion der Gangstärken auf

---

[1]) LI. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen" von K. Fajans und Mitarbeitern. Von früheren Mitteilungen der „Refraktometrischen Untersuchungen" werden hier außer den in der XXX. (Fajans, K., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 103) zusammengestellten Arbeiten noch abgekürzt zitiert werden: XXXIX. Geffcken, W. und Price, D., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 81; XLII. Lühdemann, R., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 133; XLIII. Fajans, K. und Lühdemann, R., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 150; XLIV. Wulff, P. und Majumdar, S. K., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 319; XLV. Goldschmidt, H. und Hölemann, P., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 341; XLVI. Hölemann, P., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 353; XLVIII. Kruis, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 13; IL. und L. Kruis, A. und Geffcken, W., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 51 und 70. [2]) Vgl. die Literaturangaben in der XXX. Mitteilung von Fajans, S. 106. [3]) Zwischen dem Grenzfall der Entstehung stöchiometrisch aufgebauter Komplex-Ionen oder Moleküle und dem der zeitlich veränderlichen Schwarmbildung sind nach Fajans [XXX und Z. Elektrochem. **34** (1928) 1, 502] kontinuierliche Übergänge möglich. Der von R. Lühdemann (XLII) beobachtete Gang der Refraktion bei $CdCl_2$, das sicher definierte Komplexe bildet (vgl. Doehlemann, E. und Fromherz, H., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 353), ist von derselben Größenordnung wie der von typisch starken Elektrolyten.

Grund dieser Annahme mußten die refraktometrischen Effekte der Kraftwirkungen sowohl von Ionen aufeinander als auch zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen in Betracht gezogen werden. In einigen Fällen, wie z. B. bei den Salzen *NaJ* und *KJ* bzw. $SrCl_2$ und $BaCl_2$[1]) wurde zur Erklärung der Abstufung der Stärke der Gänge auch das Verhalten der osmotischen Koeffizienten herangezogen[2]). Die kürzlich von TH. NEUGEBAUER[3]) aus seiner quantenmechanischen Behandlung der gegenseitigen Beeinflussung der Refraktion von Ionen gezogenen Folgerungen über die Struktur starker Elektrolyte entsprechen im großen Ganzen durchaus den Anschauungen, zu welchen FAJANS und Mitarbeiter auf Grund ihres experimentellen Materials gelangt sind.

Das Auftreten eines Maximums bei etwa 1 norm. in den $R-C$-Kurven[4]) von *NaBr*, *NaCl*, *KCl* und $SrCl_2$[5]) weist aber darauf hin, daß die Assoziationshypothese allein für die Erklärung der gesamten Refraktionskurve nicht ausreichen kann. Der Vorschlag von BRODSKY und SCHERSCHEWER[6]), die Effekte im ganzen Kon-

[1]) *HCl*, $CaCl_2$ und $SrCl_2$ besitzen gleich starke negative Gänge ($\Delta R/\Delta C < 0$). [2]) Vgl. FAJANS, K. (XXX), ferner FAJANS, K., HÖLEMANN, P. und SHIBATA, Z. (XXI) und PESCE, G. (XXII). [3]) Die Rechnungen von NEUGEBAUER, TH. [Z. Physik **99** (1936) 677] liefern nicht nur die Abhängigkeit der Refraktionsänderung von der 4. Potenz des Ionenabstandes, wie sie FAJANS (IV) früher empirisch ableiten konnte, sondern ergeben auch für die Verminderung der Refraktion beim Aufbau des *NaCl*-Kristalles aus gasförmigen Ionen angenähert den gleichen Wert (0·86 cm³) wie er von FAJANS und JOOS (I) gefunden worden ist (0·98 cm³). Auch die Deutung der Konzentrationsgänge der Refraktion stimmt qualitativ mit der obigen überein. In quantitativer Hinsicht handelt es sich aber sowohl bei den Überschlagsrechnungen von FAJANS (III und V) als auch bei denen von NEUGEBAUER nur um ganz rohe Schätzungen, da sich verschiedene Faktoren noch nicht genügend sicher beurteilen lassen. [4]) Ein ähnliches Verhalten wie die Refraktion zeigt die Abhängigkeit der optischen Drehung der Alkalitartrate von der Konzentration (vgl. PEYCHÈS, J., J. Physique Radium (7) **4** (1933) 594). So weist z. B. der bei großen Konzentrationen negative Gang der Drehung von Natriumtartrat bei etwa 0·2 norm. ein deutliches Maximum auf. Bei Lithiumtartrat liegt ein eventuell mögliches Maximum sicher nicht oberhalb 0·1 norm. Die bei Kalium- und Rubidiumtartrat beobachteten positiven Gänge werden unterhalb 0·7 norm. beträchtlich steiler, ähnlich wie im Falle der Refraktion von Na_2SO_4. [5]) GEFFCKEN, W. und KRUIS, A., XXIX; GEFFCKEN, W. und PRICE, D., XXXIX; KRUIS, A. und GEFFCKEN, W., XLVIII. Möglicherweise liegt der im verdünnten Gebiet beobachteten Zunahme der Steilheit des positiven Ganges ($\Delta R/\Delta C > 0$) von Na_2SO_4 dieselbe Ursache zugrunde. [6]) BRODSKY, A. E. und FILIPPOWA, N. S., Z. physik. Chem. (B) **26** (1933) 399; (B) **31** (1936) 227. BRODSKY, A. E. und SCHERSCHEWER, I. M., Z. physik. Chem. (B) **26** (1933) 412 und

zentrationsbereich nur auf die Wirkung der Ionenwolken (DEBYE-Effekte) zurückzuführen, kann selbst bei Konzentrationen unterhalb 1 norm. den Tatsachen jedoch nicht gerecht werden. Es läßt sich nämlich einerseits auf Grund der $1/r^4$-Abhängigkeit der refraktometrischen Effekte vom Ionenabstand abschätzen, daß weder die Richtung noch die Größe des im verdünnten Gebiet bei steigender Konzentration beobachteten Anstieges der Refraktion auf einem DEBYE-Effekt beruhen kann[1]). Andererseits konnte G. KORTÜM[2]) zeigen, daß der Einfluß der interionischen Kräfte auf die Lichtabsorption und optische Drehung besonders empfindlicher Ionen zumindest sehr klein ist[3]).

In den letzten Jahren gewinnt die Überzeugung immer mehr Raum, daß DEBYE-Effekte[4]) selbst unter der erweiterten Annahme überlagerter Gleichgewichte im Sinne assoziierter Ionen nicht ausreichend sind, um die optischen und die übrigen individuellen Eigenschaften der starken Elektrolyte bei mittleren Konzentrationen (bis etwa 2 norm.) zu erklären[5]). Für das Verhalten der Elektrolyte in diesem

---

Acta Physico Chimica U.R.S.S. **3** (1935) 685. Vgl. dazu die Diskussion von BRODSKY, A. E., FAJANS, K., GEFFCKEN, W., KRUIS, A. und SCHERSCHEWER, I. M., Z. Sow. Physik **5** (1934) 153f. und insbesondere FAJANS, K. und LÜHDEMANN, R. (XLIII).

[1]) Eine derartige Abschätzung wurde schon von K. FAJANS (III, S. 366) für konzentrierte Lösungen durchgeführt. Nimmt man wie dort an, daß die Ionen in der Lösung gittermäßig verteilt sind, so ergibt sich für *NaCl* zwischen 0 und 1 norm. bezogen auf die Abnahme der Refraktion beim Zusammentritt der freien gasförmigen Ionen zum Gitter (0·98 cm³) eine Verminderung der Refraktion um etwa 0·001 cm³. Der Wert entspricht, abgesehen vom Vorzeichen, höchstens nur einem Zehntel der bei den Alkalichloriden beobachteten Effekte. Man vergleiche dazu die schon erwähnte Arbeit von TH. NEUGEBAUER. [2]) KORTÜM, G., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 317; **31** (1935) 137. Siehe auch KORTÜM, G., Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte. Sammlung chemisch-technischer Vorträge 1936, Heft 26. [3]) Dieses Resultat darf allerdings nur mit gewisser Wahrscheinlichkeit, nicht mit Sicherheit auf die Refraktion übertragen werden, denn die Lage des Absorptionsmaximums ist die Resultante zweier Faktoren (vgl. z. B. KRUIS, A. und GEFFCKEN, W., IL, S. 56). So ist nur die Refraktion, nicht aber die Absorption der Alkalihalogenide konzentrationsabhängig (vgl. FROMHERZ, H. und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 439; **9** (1930) 289). [4]) Die DEBYEschen Grenzgesetze verlieren oberhalb etwa 0·01 norm. ihre Gültigkeit. Für den daran nach oben anschließenden Konzentrationsbereich können die bisherigen, auf der Erweiterung der DEBYEschen Ansätze beruhenden Theorien nicht als befriedigend angesehen werden. [5]) KORTÜM, G., loc. cit. LANGE, E., Z. Elektrochem. **36** (1930) 772. LANGE, J., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 147.

Konzentrationsbereich scheinen vielmehr die für bestimmte Ionenkombinationen charakteristischen Solvatationseffekte ausschlaggebend zu sein. Dies konnte unlängst G. Kortüm (loc. cit.) sowohl an Hand des von ihm untersuchten Einflusses von Elektrolyten und Nichtelektrolyten auf die optischen Eigenschaften einiger besonders empfindlicher Ionen als auch an den Erfahrungen an anderen Eigenschaften starker Elektrolyte darlegen. Die Abstufung der Solvatationseffekte läuft weder parallel mit der Ionenladung, noch sind die Effekte auf Ionen und Dipolmoleküle allein beschränkt. Diese Tatsachen lassen vermuten, wie G. Kortüm[1]) vor kurzem hervorgehoben hat, daß an den „Salzeffekten" neben den in den älteren Elektrolyttheorien allein berücksichtigten Coulomb-Kräften auch van der Waalssche Kräfte maßgebend beteiligt sind. Es setzt sich ferner die Einwirkung eines Elektrolyten auf das Lösungsmittel nicht additiv aus den Beiträgen der einzelnen Ionen zusammen, sondern hängt von der betreffenden Ionenkombination, und zwar in erster Linie vom Verhältnis der Ionenradien ab (Konkurrenz der Ionen um das Lösungsmittel). K. Fajans konnte dies an Hand der Regelmäßigkeiten der Löslichkeit[2]) und der individuellen Abstufung der osmotischen Koeffizienten starker Elektrolyte[3]) zeigen. Die bei einigen Elektrolyten im Bereiche von 0·01 norm. bis zur annähernden Sättigung ermittelten Konzentrationsgänge der Refraktion dürften einen Beitrag zur Kenntnis der Abhängigkeit der Solvatationseffekte von der Konzentration liefern.

2. Bei der qualitativen Deutung der Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Refraktion im konzentrierten Gebiet wurde, wie eingangs erwähnt, ein Teil der Wechselwirkung der Ionen mit den Molekülen des Lösungsmittels schon berücksichtigt. Es sei hier daran erinnert, daß negative Refraktionsgänge ($\Delta R / \Delta C < 0$) hauptsächlich dann zustandekommen, wenn die Beeinflussung der Wassermoleküle durch die Kationen schwächer ist als die der leicht polarisierbaren Anionen, z. B. der Halogenionen (mit Ausnahme von F^-). Positive Gänge treten dagegen z. B. bei Fluoriden und Perchloraten auf, deren Anionen weniger leicht deformierbar sind als Wassermoleküle[4]). Doch

[1]) Kortüm, G., Z. Elektrochem. **42** (1936) 287. [2]) Fajans, K., Naturwiss. **9** (1921) 729; Chemistry at the Centenary (1931) — Meeting of the British Association, pag. 49—53. [3]) Fajans, K. und Karagunis, G., Z. angew. Ch. **43** (1930) 1046. [4]) Nach einer Mitteilung der Herren K. Fajans und R. Lühdemann liegen die Verhältnisse nicht immer so einfach, denn bei HJO_3 fand letzterer

wurden in den bisherigen Betrachtungen im wesentlichen nur die Effekte auf die den Ionen unmittelbar benachbarten und deshalb den stärksten Kraftwirkungen ausgesetzten Wassermoleküle berücksichtigt. Man kann nun versuchen[1]), den für die verschiedenen Salze im verdünnten Gebiet beobachteten anomalen Verlauf der Refraktion[2]) auf die Einwirkung der Ionen auf entferntere Wassermoleküle zurückzuführen.

Daß ein derartiger zusätzlicher Effekt unterhalb 1 norm. zum Vorschein kommen kann, erscheint durchaus möglich. Da die Zahl der auf 1 Mol des Gelösten treffenden Mole Wassers in einem Konzentrationsintervall zwischen 1 und 0 norm. von 55 auf unendlich anwächst, während die entsprechende Zunahme zwischen den konzentriertesten Lösungen und 1 norm. höchstens 50 beträgt, können selbst geringfügige Änderungen der Refraktion weiter entfernter Wassermoleküle doch einen merklichen, refraktometrischen Effekt bedingen. Macht man nun die wahrscheinliche Annahme, daß die Effekte, die den Refraktionsgang bei Konzentrationen oberhalb 2 norm. bedingen, auch im verdünnten Gebiet in entsprechendem Maße erhalten bleiben, so stellt die Abweichung ($\Delta R = R_{\text{verd.}} - R_{\text{extrap.}}$) zwischen dem unterhalb 2 norm. tatsächlich beobachteten und dem auf Grund des annähernd linearen Ganges im konzentrierten Gebiet extrapolierten Verlauf, ein Maß für die im verdünnten Gebiet stattfindende, zusätzliche Veränderung der Refraktion weiter entfernter Moleküle des Wassers dar. In Fig. 1 sind die für die bisher untersuchten Elektrolyte (XLVIII. Mitteilung) gefundenen Werte von ΔR gegen $\sqrt{C_g}$ aufgetragen[3]). Sie

(XLII. Mitteilung) bis zu $C_g = 6$ einen starken positiven Gang, obwohl das JO_3-Ion nicht als weniger deformierbar als H_2O angesehen werden darf.

[1]) Auf diese Möglichkeit wurde von uns schon früher hingewiesen. (Vgl. Geffcken, W. und Kruis, A., XXIX. Mitteilung.) [2]) Es wird hier angenommen, daß die Lorentz-Lorenzsche Formel im ganzen Konzentrationsbereich gilt, daß also die Refraktions- und Dispersionsgänge auf entsprechenden Änderungen der Eigenfrequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten der Lösungspartner beruhen (vgl. IL). Selbst wenn die Lorentz-Lorenzsche Beziehung, die streng nur für isotrope Medien gilt, für Ionenlösungen mit mehr oder minder ausgerichteten Wasserdipolen nicht mehr gelten sollte, könnte doch eine formal einzuführende Abhängigkeit des inneren Feldes von der Konzentration auf Grund einer qualitativ ähnlichen Überlegung wie die folgende gedeutet werden. Vgl. z. B. die Betrachtungen von Hölemann, P. (XLVI) über die Gültigkeit der Lorentz-Lorenzschen Formel bei der Änderung des Aggregatzustandes. [3]) Die bei der Aufstellung der Kurven benutzten Neigungen der oberhalb 2 norm. annähernd linearen Refraktionsgänge sind folgende:

wachsen bei den einzelnen Salzen in etwas verschiedener Weise mit der Menge des Verdünnungswassers an[2]), streben aber Grenzwerten zu, da natürlich nur die nahen Schichten des die Ionen umgebenden Wassers beeinflußt werden. Wie aus der zur Berechnung der scheinbaren Äquivalentrefraktion angewandten Mischungsregel folgt, äußert sich diese Beeinflussung des Wassers im verdünnten Gebiet in einer Erniedrigung seiner Refraktion.

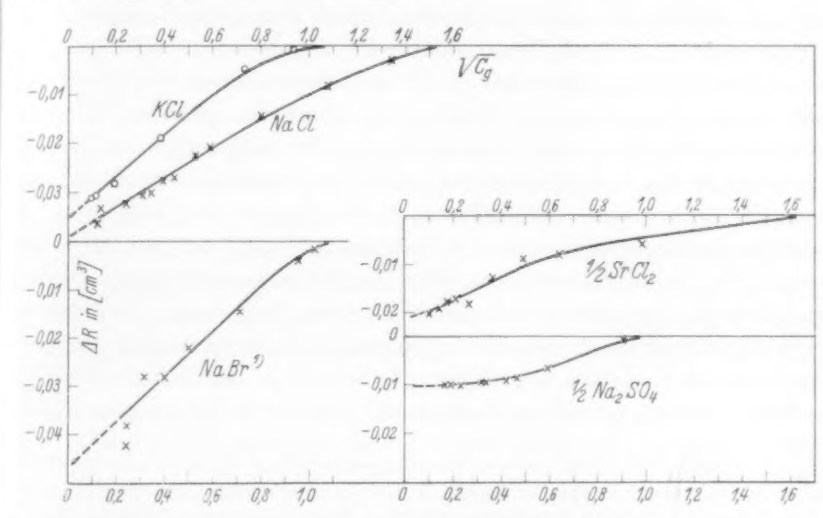


Fig. 1. Die Abweichung der experimentellen Refraktionswerte von der aus dem Verlauf über 2 norm. extrapolierten Geraden in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Konzentration.

3. Für die Auffassung, daß es sich bei der im verdünnten Gebiet beobachteten Richtungsänderung des Refraktionsganges um einen derartigen sekundären Effekt handelt, spricht auch das aufgefundene unterschiedliche Verhalten von Refraktion und Dispersion. Der Verlauf der Konzentrationsgänge der Dispersion ist zwischen 3 und

Salz	KCl	$NaCl$	$^1/_2\,SrCl_2$	$NaBr$	$^1/_2\,Na_2SO_4$
$\Delta R/\Delta C_g \cdot 10^3$	$-6{\cdot}_5$	$-10{\cdot}_0$	$-19{\cdot}_0$	$-22{\cdot}_0$	$+20{\cdot}_0$

Infolge der merklichen Durchkrümmung der $R - C_g$-Kurve von $^1/_2\,Na_2SO_4$ ist die gewählte Neigung ziemlich willkürlich. Die $\Delta R - \sqrt{C_g}$-Kurve gibt deshalb nur ein rohes Bild von dem zusätzlichen refraktometrischen Effekt im verdünnten Gebiet.

[1]) Geffcken, W. und Price, D. (XXXIX), vgl. dazu Fußnote 1, S. 44 in XLVIII. [2]) Bei NH_4NO_3 scheint sich ein derartiger zusätzlicher Effekt innerhalb des der Messung zugänglichen Konzentrationsgebietes nicht bemerkbar zu machen.

etwa 0·01 norm. annähernd linear[1]) (vgl. XLVIII. Mitteilung). Die Dispersionsgänge weisen also im Gegensatz zu den meisten Refraktionsgängen keine Neigungsänderung bei etwa 1 norm. auf[2]). Oberhalb dieser Konzentration dagegen zeigen die Refraktions- und Dispersionsgänge sowohl ihrem Vorzeichen, als auch ihrer Abstufung nach ein weitgehend analoges Verhalten[3]).

Nun ergibt die für *NaCl* quantitativ durchgeführte Diskussion der im Sichtbaren und U.V. beobachteten Konzentrationsgänge der Dispersion (vgl. IL) an Hand der für $C = 0$ aufgestellten Dispersionsformel mit einem ultraroten und zwei ultravioletten Gliedern, daß die Dispersionsgänge sich praktisch vollständig auf eine Konzentrationsabhängigkeit der Parameter des der langwelligeren Absorptionsbande des hydratisierten *Cl*-Ions zugeordneten ersten Gliedes zurückführen lassen. Die Abstufung der Stärke der übrigen festgestellten Dispersionsgänge mit negativem $\Delta\mathfrak{D}/\Delta C$ stützt dieses Ergebnis in qualitativer Weise[4]). Für den Konzentrationsgang der Refraktion hingegen liefert den größten Beitrag das zweite ultraviolette Glied[5]), in dem die Anteile des Halogenions, Kations und des Wassers summarisch enthalten sind. Eine Zerlegung in die Anteile der einzelnen Lösungspartner ist noch nicht möglich[6]). Der eben erwähnte

---

[1]) Oberhalb 3 norm. werden die Dispersionsgänge meist etwas schwächer (vgl. dazu Anm. 3, S. 93). [2]) Bei NH_4NO_3 tritt ein etwaiges Maximum im Refraktionsgang bei 25° sicherlich nicht oberhalb 0·1 norm. auf. [3]) Die Frage, ob sich für die Dispersionsgänge von *NaJ* und *KJ*, *HCl*, $CaCl_2$ und $SrCl_2$ eine Parallele zu dem aus der Abstufung der osmotischen Koeffizienten verständlichen Verhalten der Refraktionsgänge (vgl. Fajans, K., XXX. Mitteilung) ergibt, kann aus Mangel an experimentellem Material noch nicht entschieden werden. [4]) Kruis, A. und Geffcken, W., IL und L. [5]) Für *NaCl* wurden folgende Zahlenwerte gefunden: Die aus der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentdispersion berechnete Änderung der Eigenfrequenz und des Zählers des ersten ultravioletten Gliedes bedingt zwischen 0 und 1 norm. eine Abnahme der Äquivalentrefraktion für die D_3-Linie um etwa 0·004 cm³. Beobachtet wurde aber ein Anstieg um etwa 0·015 cm³. Der Einfluß des ersten ultravioletten Gliedes auf den Refraktionsgang wird demnach in dem betrachteten Konzentrationsbereich durch den des zweiten überkompensiert. Bei Konzentrationen oberhalb 2 norm., wo beide Glieder in derselben Richtung, und zwar refraktionsvermindernd wirken (die Konzentrationsgänge der Refraktion und Dispersion haben gleiches Vorzeichen), beträgt der Anteil des zweiten Gliedes am Refraktionsgang noch etwa zwei Drittel des Gesamteffektes. Der Beitrag des in der Dispersionsformel für $C = 0$ noch vorhandenen ultraroten Gliedes ist vermutlich klein gegenüber dem der beiden ultravioletten Glieder. [6]) Vgl. die Aufteilung der Äquivalentdispersion der Salze in die der Ionen in der IL. Mitteilung.

Parallelismus zwischen den Konzentrationsgängen der Refraktion und der Dispersion oberhalb 1 norm. läßt vermuten, daß für den Konzentrationsgang im konzentrierten Gebiet die Beeinflussung des Anteils des Halogenions an dem zweiten ultravioletten Glied maßgebend ist. Das Maximum in den Konzentrationsgängen der Refraktion zeigt an, daß für die Gesamtkurve, neben dem eben erwähnten Anteil des Halogenions, noch ein zweiter Faktor von Bedeutung sein muß, der im verdünnten Gebiet ausschlaggebend wird. Nun ist die Beeinflussung des Wassers im verdünnten Gebiet sehr viel wahrscheinlicher als die des Kations. Man gelangt somit auch auf Grund dieser Überlegung zu dem Ergebnis, daß im verdünnten Gebiet der refraktometrische Effekt der natürlich auch hier vorhandenen Ionenassoziation durch die refraktometrische Beeinflussung des Verdünnungswassers durch die Ionen überdeckt wird.

4. Die im obigen wahrscheinlich gemachte Erniedrigung der Refraktion des vom Ion weiter entfernten Wassers kann auf keinen Fall auf eine durch die Ionen des Elektrolyten bedingte Veränderung der Konzentration der H- und OH-Ionen zurückgeführt werden[1]). Sie ist vielmehr in einer Änderung der Struktur des Verdünnungswassers zu suchen, wie im folgenden näher auseinandergesetzt werden soll. Die Gegenüberstellung der in einer Reihe von Arbeiten[2]) stu-

[1]) Die Konzentration der Ionen des Wassers nimmt beim Übergang von einer 0·01 norm. zu einer 1 norm. Lösung infolge der durch die Ionen des gelösten Elektrolyten bedingten Erniedrigung der Aktivitätskoeffizienten der H^+- und OH^--Ionen und der praktischen Konstanz des Ionenproduktes des Wassers nur um etwa $0{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter zu (HARNED, H. S. und SCHUPP jr., O. E., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3892). Da die Vereinigung von 1 Mol H^+_{aq} ($R = -0{\cdot}6$ cm³) und OH^-_{aq} ($+5{\cdot}10$ cm³) zu H_2O (3·6 cm³) mit einer Refraktionsverminderung von 0·92 cm³ verbunden ist, beträgt die durch die Veränderung der Ionenkonzentration des Verdünnungswassers in dem erwähnten Konzentrationsbereich bedingte Änderung der scheinbaren Äquivalentrefraktion nur $0{\cdot}0_5 1$ cm³.

[2]) Von den zahlreichen Arbeiten seien hier nur einige neuere angeführt: 1. Ultrarotmessungen: SUHRMANN, R. und BREYER, F., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17; **23** (1933) 193. PLYLER, E. K. und BARR, E. S., J. chem. Physics **2** (1934) 306. MATOSSI, F. und FESSER, H., Z. Physik **96** (1935) 12. CARELLI, A., Nuovo Cimento **12** (1935) 65. GANZ, E. und GERLACH, W., Physik. Z. **37** (1936) 358. GANZ, E., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 163. 2. Untersuchungen des RAMAN-Spektrums: GANESAN und VENKATEWARAN, Indian J. Physics **4** (1929) 195. GERLACH, W., Physik. Z. **31** (1930) 695. CABANNES, J. und DE RIELS, J., C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 30. RAO, C. S., Current Sci. **3** (1934) 154. Proc. physic. Soc. **46** (1934) 747. Indian J. Physics **9** (1934) 195. RAO, I. R. und RAO, C. S., Current Sci. **3** (1935) 350. 3. Magnetische Messungen: CABRERA, B. und FAHLENBRACH, H.,

dierten Beeinflussung charakteristischer Eigenschaften des Wassers einerseits durch in ihm gelöste Salze, andererseits infolge Temperaturänderung beim reinen Lösungsmittel[1]) bietet ein in großen Zügen ziemlich einheitliches Bild: Das Wasser in einer Elektrolytlösung verhält sich ähnlich[2]) wie reines Wasser bei einer anderen, meist höheren Temperatur[3]), so daß nach BERNAL und FOWLER (loc. cit.) jeder Elektrolytkonzentration eine bestimmte „Strukturtemperatur" zugeordnet werden kann. Nach den erwähnten Autoren beruht die durch den Einfluß von Temperatur- und Elektrolytzusatz verursachte Änderung der Eigenschaften des Wassers auf einer Veränderung der quasikristallinen Anordnung der monomeren Wassermoleküle[4]). Im

Z. Physik **89** (1934) 166. Vgl. dazu auch TAMMANN, G., Z. Physik **91** (1934) 410. FAHLENBRACH, H., Ann. Physik (5) **24** (1935) 485. 4. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen: MEYER, E. H. L., Ann. Physik (5) **5** (1930) 701. STEWART, G. W., Physic. Rev. **37** (1931) 9. BERNAL, J. D. und FOWLER, R. H., J. chem. Physics **1** (1933) 515. DANILOW, V., Acta Physicochim., UdSSR. **3** (1935) 725.

[1]) Außer den in Anm. 2, S. 89 angegebenen Arbeiten sind hier zu nennen: COLLINS, I. R., Physic. Rev. **20** (1922) 486; **26** (1925) 771. RAO, R., Nature **132** (1933) 132. Proc. Roy. Soc. London (A) **145** (1934) 489. SIBALJA, L., Current Sci. **3** (1935) 421. GANZ, E., Ann. Physik [5] **26** (1936) 331. MAGAT, M., S.-A. Thèses, Paris 1936. S. 1 bis 82. Wegen älterer Literatur vgl. man die geschichtliche Studie von CHADWELL, H. M., Chem. Rev. **4** (1927) 375; ferner REDLICH, O., Mh. Chem. **53/54** (1929) 874.

[2]) In der Beeinflussung der Eigenschaften des Wassers, z. B. der Lage des Absorptionsmaximums bei 0·755 μ durch einige Elektrolyte lassen sich Sättigungserscheinungen beobachten in dem Sinne, daß z. B. bei $NaClO_4$ bzw. $NaNO_3$ eine Erhöhung der Konzentration über $C = 2$ bzw. 3 keine Verschiebung des Absorptionsmaximums mehr zur Folge hat. Der Absorptionskoeffizient nimmt dagegen auch bei höheren Konzentrationen als den angegebenen noch zu (GANZ, E., loc. cit.).

[3]) Ein ähnlicher Parallelismus wurde von G. TAMMANN (Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Hamburg und Leipzig 1907) für die Änderung der Eigenschaften des Lösungsmittels unter dem Einfluß eines gelösten Elektrolyten bzw. eines äußeren Druckes aufgezeigt. Die Ionen des Elektrolyten bedingen eine Erhöhung des inneren Druckes (ΔK). $\Delta K/C_g$ hängt von der Natur des Elektrolyten ab und steigt meist, wie z. B. bei $LiCl$ und KCl mit abnehmender Konzentration an.

[4]) Die älteren Strukturtheorien des Wassers nehmen eine Verschiebung des Gleichgewichtes definierter, aus wenigen Molekülen (2 bis 9) aufgebauter Komplexe an (vgl. die erwähnte Arbeit von H. M. CHADWELL). Mit steigender Temperatur zerfallen die größeren Komplexe in zunehmendem Maße in niedermolekulare bzw. in Einzelmoleküle. Diese Hypothese tritt in den neueren Anschauungen über die Struktur des Wassers immer mehr zugunsten der Annahme von Komplexen, die eines quasikristallinen Gefüges zurück (BERNAL und FOWLER, loc. cit. CARTWRIGHT, C. H., Physic. Rev. (2) **49** (1936) 421).

reinen flüssigen Wasser befinden sich nämlich die Wassermoleküle nicht im Zustand idealer Unordnung, sondern ordnen sich in einer von der Temperatur abhängigen Weise gitterähnlich an. So hat Wasser unterhalb 4° vorwiegend eine tridymitähnliche, im Bereich von 4° bis 200° eine quarzähnliche Struktur. Erst in der Nähe der kritischen Temperatur darf es als ideale Flüssigkeit mit dichter hexagonaler Molekülpackung aufgefaßt werden. Diese drei Formen der möglichen Molekülanordnung gehen bei Änderung der Temperatur kontinuierlich ineinander über. Durch Elektrolyte wird die gitterähnliche Struktur in charakteristischer Weise verändert, und zwar begünstigen kleine und stark geladene Ionen vorwiegend ähnlich wie eine Erniedrigung der Temperatur die Ausrichtung der Wasserdipole (Verfestigung des Quasigitters), während große Ionen entsprechend einer Erhöhung der Temperatur die gegenseitige Ordnung der Wassermoleküle stören (Lockerung der Quasigitterstruktur[1])). Diese Vorstellung erwies sich als nützlich bei der Erklärung des Einflusses von Elektrolyten z. B. auf die Viscosität, das Dichtemaximum (Bernal und Fowler, loc. cit.) und das Ultrarotspektrum des Wassers (Ganz und Gerlach, loc. cit.).

Die Molrefraktion und auch die Dispersion des Wassers nimmt, wie Fig. 2 zeigt, mit steigender Temperatur ab. Der zwischen 0° und 60° etwa $0{\cdot}007$ cm³ betragende Abfall[2]) der Molrefraktion ist im Sinne der Strukturtheorie des Wassers als Folge einer allmählichen Umwandlung seiner quasikristallinen Struktur oder als die einer zunehmenden Depolymerisation der Wasserkomplexe aufzufassen. Die Refraktion von nichtpolymeren reinen Flüssigkeiten nimmt nämlich mit steigender Temperatur deutlich zu[3]). Hingegen ist die Molrefraktion

---

[1]) Suhrmann und Breyer (loc. cit.) benutzten die Hypothese, daß bei großen Ionen der depolymerisierende Einfluß auf die Wasserkomplexe überwiegt, während die kleinen Ionen beim Aufbau ihrer Hydrathüllen hauptsächlich polymerisierend wirken. [2]) Nach den Absorptionsmessungen von I. R. Collins (loc. cit.) im Gebiet von $0{\cdot}7$ bis $2{\cdot}1\ \mu$ hat man bei 90° gegenüber 0° eine Erhöhung der Bandenstärken von höchstens einigen Prozenten und demnach (vgl. Kruis, A. und Geffcken, W., IL, S. 64) eine Verminderung des Anteils der Ultrarotbanden an der Molrefraktion des Wassers von weniger als $0{\cdot}001$ cm³ anzunehmen. Daraus folgt, daß die mit der Steigerung der Temperatur verbundene Strukturänderung des Wassers sich hauptsächlich in dem Anteil der ultravioletten Banden auswirkt.
[3]) Vgl. Fajans, K., Hölemann, P. und Shibata, Z., XXI, S. 360 und Fajans, K., XXX, S. 108.

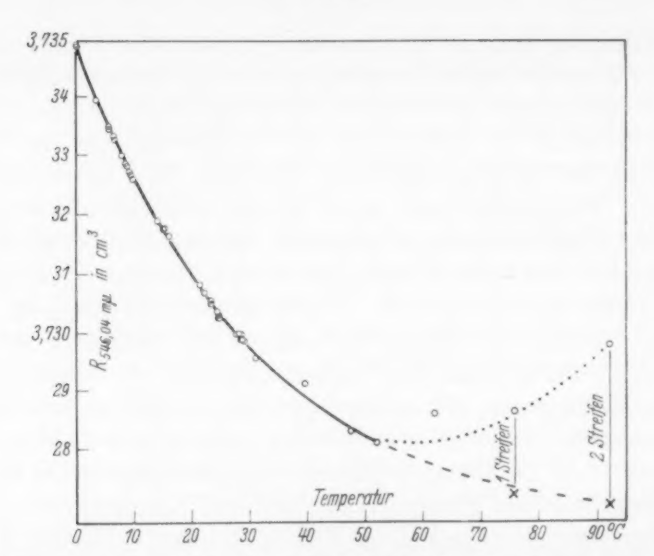


Fig. 2a. Die Temperaturabhängigkeit der Molrefraktion des Wassers, umgerechnet auf Vakuum, nach interferometrischen Messungen von O. Jasse[1]).
· · · · · · Verlauf nach Jasse. – – – – – Verlauf, wenn die von Jasse für 75·95° bzw. 92·25° C angegebene Zahl der Interferenzen um 1 bzw. 2 erniedrigt wird.

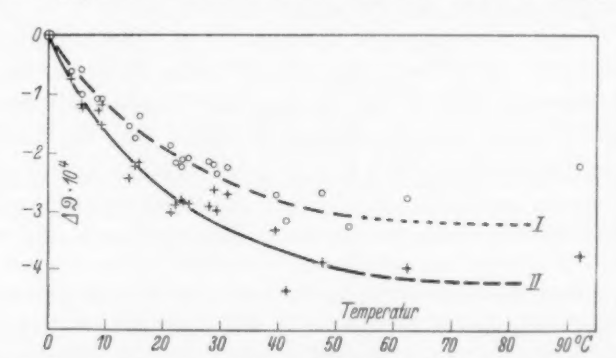


Fig. 2b. Die Änderung der Moldispersion ($\Delta\mathfrak{D} = \mathfrak{D}_t - \mathfrak{D}_{0\cdot03^\circ}$) von Wasser mit der Temperatur.
Kurve I gilt für $\mathfrak{D} = R_{436} - R_{546}$. Kurve II gilt für $\mathfrak{D} = R_{436} - R_{\substack{577\\579}}$.

[1]) Jasse, O., C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 163. Bei der Auswertung der interferometrischen Messungen bei Temperaturen oberhalb 29·25° war der Autorin ein Versehen in der Bestimmung der ganzen Zahlen der Interferenzstreifen unterlaufen, so daß die nach den ursprünglichen Angaben (siehe z. B. auch Tabellen von Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. III, S. 1673) berechnete Kurve Sprünge aufgewiesen hat. Die durch meinen diesbezüglichen Hinweis veranlaßte Nachprüfung der Auf-

der bimolekularen Essigsäure höher als die der monomolekularen[1]). Auch die mit der Erhöhung des Druckes verbundene Erniedrigung der Molrefraktion und Dispersion des Wassers (siehe Tabelle 1) dürfte zum Teil auf eine analoge Strukturänderung, zum Teil auf die Kompressibilität der Wassermoleküle zurückzuführen sein.

Tabelle 1. Die Abhängigkeit der Molrefraktion und Dispersion des Wassers vom Druck bei 25°[2]).

Druck in Atm.	1	500	1000	1500	2000
$R_{546 \cdot 1\,m\mu}$ in cm^3.	$3{\cdot}728_1$	$3{\cdot}718_1$	$3{\cdot}710_4$	$3{\cdot}699_8$	$3{\cdot}686_6$
$\mathfrak{D} = R_{406} - R_{546}$	$0{\cdot}082_9$	$0{\cdot}082_0$	$0{\cdot}081_3$	$0{\cdot}080_9$	$0{\cdot}080_1$
$\mathfrak{D} = R_{406} - R_{579}$	$0{\cdot}093_9$	$0{\cdot}093_4$	$0{\cdot}093_0$	$0{\cdot}092_2$	$0{\cdot}090_9$

Demnach dürfte die im obigen begründete, zusätzliche Erniedrigung der Molrefraktion des bei steigender Verdünnung des Elektrolyten hinzukommenden Wassers dadurch bedingt sein, daß letzteres eine teilweise Störung seiner Struktur durch die Wirkung der Ionen[3]) erfährt[4]).

5. Bei den in Fig. 1 verzeichneten Elektrolyten müßte somit die Störung der Struktur des Wassers sich in einer Änderung auch anderer Eigenschaften als seiner Refraktion bemerkbar machen, und zwar sollte die auf ein Mol des Gelösten bezogene Änderung derselben mit sinkender Konzentration zunehmen und zwar etwas stärker als proportional der Verdünnung. Eine direkte Prüfung dieser Schlußfolgerung ist an Hand des heute vorliegenden Materials (siehe Anm. 2, S. 89)

---

nahmen führte zu dem hier wiedergegebenen Verlauf. Die Kurve wurde nur bis 60° durchgezeichnet, da die Werte von JASSE für höhere Temperaturen nicht zuverlässig genug sein dürften. Für die Mitteilung der korrigierten Werte bin ich der Autorin zu Dank verpflichtet.

[1]) GOLDSCHMIDT, H. und HÖLEMANN, P., XLV. [2]) Die Druckabhängigkeit der Brechungsindices wurde von E. POINDEXTER und J. R. ROSEN (Physic. Rev. (2) **45** (1934) 760) untersucht. Die Werte für das spezifische Volumen des Wassers wurden den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, Eg.-Bd. I, 686 entnommen. [3]) Da bei Erhöhung der Temperatur bzw. des Druckes sowohl die Molrefraktion als auch die Dispersion des Wassers abnimmt, sollte man danach eine die Meßfehler eben übersteigende Abnahme der Steilheit der negativen Dispersionsgänge im verdünnten Gebiet erwarten. Dieser Effekt tritt jedoch nicht auf (vgl. S. 88), somit scheint der Parallelismus zwischen Temperatur- bzw. Druckeinfluß einerseits und Elektrolyteinfluß andererseits nicht vollkommen zu sein. [4]) Auch E. DOEHLEMANN und E. LANGE, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 391, wiesen darauf hin, daß sich dadurch möglicherweise ein Teil des individuellen Verhaltens der Verdünnungswärmen deuten ließe.

noch nicht mit Sicherheit möglich. Wohl nimmt bei einigen Salzen die Verschärfung der ultraroten Wasserbanden bei 0·755 μ [1]), 1·20 und 1·96 μ [2]) und die Verschiebung des Absorptionsmaximums bei 0·755 μ [1]), auf die Konzentrationseinheit bezogen, mit steigender Verdünnung zu, doch fehlen wohl wegen der noch ziemlich geringen Genauigkeit der ultraroten Meßtechnik, gerade Messungen bei Konzentrationen unterhalb 1 norm. Ferner ist die quantitative Erfassung der refraktometrischen Auswirkung der beobachteten Änderung des Ultrarotspektrums des Wassers dadurch erschwert, daß sich in der Beeinflussung der Struktur des Wassers durch die Ionen, wie schon erwähnt, mehrere Effekte überlagern[3]). Ein Anstieg mit fallender Konzentration ist auch für die von Tammann (loc. cit.) aus Messungen der Volumenausdehnung von Kremers[4]) berechneten Werte für $\Delta K/C_g$, z. B. bei KCl festzustellen (vgl. Anm. 3, S. 90), doch gilt für sie ebenfalls das für die Ultrarotmessungen Gesagte[5]).

Wenn sich zwar heute noch keine zuverlässigen Angaben über die Konzentrationsabhängigkeit der Beeinflussung des Ultrarotspektrums des Wassers durch die Ionen gewinnen lassen, so scheint man doch hinsichtlich der Abstufung der Effekte eine deutliche Abhängigkeit von der Natur der Ionen feststellen zu können. Die Störung des Absorptionsspektrums des Wassers durch gleichgeladene Anionen ist um so stärker, je größer das Ion ist. Sie nimmt also in der Reihenfolge $Cl^- < Br^- < J^-$ zu[6]). In bezug auf die Kationen besteht indes noch keine Über-

[1]) Nach den Untersuchungen von E. Ganz (loc. cit.). [2]) Nach den Beobachtungen von R. Suhrmann und F. Breyer (loc. cit.). [3]) Der überwiegend lockernde Einfluß der großen Ionen auf das Wasser äußert sich in einer von einer Verschiebung nach kurzen Wellen begleiteten Verschärfung der ultraroten Wasserbanden. Kleine Ionen dagegen verflachen die Banden unter teilweiser Verlagerung nach langen Wellen. [4]) Kremers, P., Pogg. Ann. **100** (1857) 394. [5]) Die Untersuchungen über die Erniedrigung der Lösungswärme von KCl in Elektrolytlösungen gegenüber der in reinem Wasser von Drucker, C., Ark. Kem. Mineral. Geol. **11** (1934) 1, ermöglichen ebenfalls eine Entscheidung dieser Frage nicht. Drucker deutet die gefundene Verkleinerung der Lösungswärme (ΔL) im Sinne der Depolymerisationshypothese. ΔL nimmt bei 2 norm. Lösungen wie folgt zu, bei den Chloriden $H^+ < Li^+ < NH_4^+, Mg^{2+}, K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < Cd^{2+}, Ba^{2+}$; bei den Nitraten $H^+ < NH_4^+, Li^+, K^+, Na^+ < Be^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}, Cd^{2+}, La^{3+}$; bei den Sulfaten $H < Mg^{2+}, NH_4^+, K^+, Na^+$. Für Kaliumsalze gilt

$$CH_3COO^- < Cl^- < J^- < SO_4^{2-} < NO_3^-.$$

Diese Reihenfolge stimmt weitgehend mit der aus den Ultrarotmessungen abgeleiteten überein. Die Abstufung von ΔL weist ferner eine Parallelität mit der von Drucker als Maß der depolymerisierenden Wirkung der Ionen herangezogenen Verschiebung des Dichtemaximums auf. Die auf 1 Mol des Fremdelektrolyten bezogenen Werte von ΔL steigen zwar mit zunehmender Verdünnung an, doch lassen sie insofern keine sicheren Schlüsse, sei es auf die Größe oder auf die Konzentrationsabhängigkeit des molaren Effektes zu als sich für das von Drucker gewählte Konzentrationsgebiet (>1 mol.) der Anteil der interionischen Kräfte an den von ihm festgestellten Effekten nicht mehr streng berücksichtigen läßt.

[6]) Die Ergebnisse der von E. Ganz und W. Gerlach (loc. cit.) kürzlich veröffentlichten Untersuchung der Wasserbande bei 0·755 μ in Abhängigkeit von

einstimmung der Befunde verschiedener Autoren. An Hand des untersuchten Reflexionsvermögens wässeriger Alkalihalogenidlösungen im Bereich der Grundfrequenzen des Wassers (3 und 6 μ) konnten F. Matossi und H. Fesser[2]) zeigen, daß die Wirkung der Kationen auf die Wasserkomplexe mit fallendem Ionenradius zunimmt, also mit folgender Abstufung $Li^{+} > Na^{+} > K^{+}$. Suhrmann und Breyer sowie E. Ganz (loc. cit.) finden eine umgekehrte Reihenfolge[3]).

Aus den bisherigen Refraktionsmessungen läßt sich noch kein eindeutiger Schluß auf eine etwaige Abhängigkeit des Einflusses der Ionen auf die Refraktion des Wassers von der Ionengröße ziehen. Es sei aber darauf hingewiesen, daß der molare Effekt bei Sr^{2+} innerhalb der Fehlergrenze dieselbe Größe besitzt wie bei Na^{+}. Daß bei NH_4NO_3 kein derartiger Effekt im verdünnten Gebiet auftritt, obwohl das Salz eine deutliche Verschiebung des Dichtemaximums bewirkt, ist möglicherweise auf eine zufällige Kompensation der Wirkung beider Ionen zurückzuführen. Über den Anteil der hier diskutierten Effekte am refraktometrischen Lösungseffekt[4]) läßt sich vorläufig nicht viel aussagen. Jedenfalls müßten demnach auch große Anionen einen geringen Lösungseffekt besitzen.

Zur Klärung der Einwirkung der Ionen auf das Wasser sind im hiesigen Institut weitere Messungen sowohl an anderen Salztypen und Nichtelektrolyten als auch bei anderen Temperaturen im Gange.

Herrn Prof. Dr. K. Fajans und Herrn Dr. habil. W. Geffcken bin ich für wertvolle Diskussion zu Dank verpflichtet.

---

der Temperatur bei verschiedenen Elektrolytlösungen fügen sich in das Schema gut ein. „Das in der Lösung enthaltene Wasser absorbiert wie reines Wasser einer um so höheren Temperatur, je größer die Ionen des gelösten Stoffes sind.“ Die Autoren finden die Reihenfolge $H^{+} < Cl^{-} < ClO_3^{-} < ClO_4^{-}$.

[2]) Die Untersuchung des ultraroten Reflexionsvermögens von F. Matossi und H. Fesser (loc. cit.) hat gegenüber der des Absorptionsvermögens von Suhrmann, Breyer und Ganz (loc. cit.) den Vorteil, daß sie die Veränderung der Grundbanden des Wassers erfaßt. Leider verfolgen die erstgenannten Autoren den Einfluß der Konzentration auf das Reflexionsvermögen nicht näher.

[3]) Die bei den Alkaliionen bestehende Diskrepanz ist noch nicht geklärt.

[4]) Vgl. Kruis, A. und Geffcken, W., II, S. 62.

Physikalisch-chemisches Institut an der Universität München.

Molekulare Orientierung und Katalyse.

Dehydrierungskatalyse von Cyclohexan bei Gegenwart von Chromoxyd.

Von

A. A. Balandin und **J. J. Brussow.**

(Aus der Abteilung für org. Katalyse des N. D. ZELINSKY-Laboratoriums für org. Chemie des Chemischen Forschungsinstituts an der Staatsuniversität Moskau.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 4. 36.)

Heterogenkatalytische Reaktionen sind einer Oberflächenstereochemie unterworfen, welche durch den Multiplettcharakter der aktiven Zentren des Katalysators und folglich durch die spezifische molekulare Orientierung bedingt ist. Diese Konfigurationsfaktoren sind bei der Dehydrierungskatalyse von großer Bedeutung.

Es gibt zwei Arten katalytischer Dehydrierung, je nach der Orientierung der Moleküle zur Katalysatoroberfläche. Sie unterscheiden sich wie folgt:

Erster Typus: flache Sextettorientierung, Reaktionstemperatur etwa 300°. Als Katalysatoren dienen Metalle, Platin, Palladium, Nickel und andere, deren Kristallgitter zum hexagonalen oder kubischen (kubisch-flächenzentrierten) System gehören. Der Dehydrierung unterliegen nur sechsgliedrige Ringe; die Dehydrierung führt direkt zum aromatischen Kern.

Zweiter Dehydrierungstypus: Kanten-Dublettorientierung; höhere Reaktionstemperatur, etwa 450°. Als Katalysatoren dienen die Metalloxyde von Chrom, Molybdän, Zink, Titan und anderes. Die oben angegebene Kristallstruktur ist nicht obligatorisch; es können auch andere Ringe, außer den sechsgliedrigen, dehydriert werden. Die sechsgliedrigen Ringe können als Zwischenprodukte Cyclohexen und Cyclohexadien liefern.

In der vorliegenden Arbeit ist diese Folgerung aus der Multipletttheorie der Katalyse bestätigt worden. Es wurde die Kinetik der Dehydrierungskatalyse von Cyclohexan auf Chromoxyd (drei Darstellungsmethoden der Katalysatoren) und Molybdänoxyd untersucht. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung von LANGMUIR für die Kinetik katalytischer Reaktionen in heterogenen Systemen; die Verweilzeit von Cyclohexanmolekülen auf der Oberfläche wurde zweieinhalbmal so groß gefunden als die Verweilzeit der Moleküle des Endproduktes Benzol (bei 400°). Unter Berücksichtigung dieser Adsorptionserscheinungen konnte man in verschiedenen Fällen für die wahren Aktivierungsenergien der Dehydrierung Werte von 20000 bis 40700 cal/Mol ermitteln. Am Beispiel von Benzin mit entferntem hydroaromatischen Bestandteil ließ sich zeigen, daß über Chromoxyd nicht nur sechsgliedrige Ringe dehydriert werden können. Die Bildung von Dehydrierungszwischenstufen wird experimentell wahrscheinlich gemacht. Endlich werden einige andere Befunde vom Standpunkt der Dublettdehydrierung besprochen.

Theoretische Betrachtungen.

1. LAZIER und VAUGHEN[1]) stellten fest, daß amorphes Chromoxyd die Dehydrierung von Cyclohexan katalysieren kann. Ihrer Meinung nach soll diese Tatsache ein „ernstes Hindernis" für die von dem einen von uns[2]) aufgestellte Multipletttheorie sein, denn letztere „verlangt ein Oberflächen-Kristallgitter von bestimmter Konfiguration". Wir widmeten uns eingehender der theoretischen Betrachtung dieser Frage, sowie ihrer experimentellen Untersuchung, um hauptsächlich letztere zu vertiefen. Denn in der umfangreichen Arbeit der genannten Autoren über die katalytischen Eigenschaften des Chromoxyds werden nur drei Versuche mit Cyclohexan angeführt, von denen einer zu negativen Resultaten führte (siehe Tabelle 3 der zitierten Mitteilung) und die anderen zwei eine Maximalausbeute an Dehydrierungsprodukten von 3·12% lieferten.

2. In guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden[3]) zeigt die Strukturtheorie der Reaktionen[4]), daß bei der Pyrolyse Cyclohexan bei 650° in Äthylen und 1,3-Butadien zerfallen muß. Ganz analog gibt der fünfgliedrige Ring Cyclopentan, Äthylen und Propylen. Gleichzeitig mit diesen Reaktionen findet eine teilweise Dehydrierung statt. Cyclohexan geht in Benzol und Cyclopentan in Cyclopentadien über. Unter diesen Bedingungen existiert also kein prinzipieller Unterschied zwischen der Zersetzung beider cyclischer Moleküle.

3. Auf der Oberfläche des Katalysators verlaufen die Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen. Die Strukturtheorie der Reaktionen geht hier in die Multipletttheorie über, nach welcher nur die den Katalysator berührenden Atome des Moleküls in Reaktion treten; für die Katalyse sind mehrere Atome (aktive Zentren) der Oberfläche notwendig. Chemische Bindungen, die von verschiedenen Zentren ausgehen, müssen zerreißen, während die von *einem* Zentrum angezogenen Atome durch eine neue Bindung vereinigt werden. Für Cyclohexan ergibt die Multipletttheorie die Möglichkeit mehrerer Orientierungen und also mehrerer Reaktionsrichtungen.

4. Als erste sei die folgende genannt. Auf Metallen — Platin, Palladium, Nickel und anderen — nimmt Cyclohexan eine flache Stellung ein (Fig. 1) und wird bei 300° katalytisch dehy-

[1]) LAZIER, W. A. und VAUGHEN, J. V., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3080. [2]) BALANDIN, A. A., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 289. [3]) KASANSKY, B. A. und PLATE, A. F., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1023. [4]) BALANDIN, A. A., Acta Phys. Chim. UdSSR. **2** (1935) 177, 345, 363.

driert[1]). Aus solch einer Sextettorientierung des Moleküls auf der Oberfläche lassen sich experimentelle Folgerungen voraussagen, von denen wir einige hier anführen wollen:

a) Die Dehydrierung von Cyclohexan kann nur in Gegenwart von kristallinen (mikrokristallinen) Katalysatoren stattfinden.

b) Als Katalysatoren können nur Metalle fungieren, und nur solche, die kubisch-flächenzentriertes oder hexagonales Kristallgitter besitzen und die ganz bestimmte Atomradien im Gitter aufweisen.

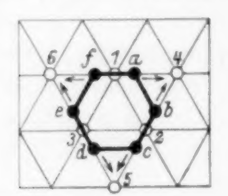


Fig. 1. Modell der Sextett-Dehydrierungskatalyse des Cyclohexans. Leere Kreise sind Zentren der Katalysatoratome, gefüllte Kreise sind Zentren der Kohlenstoffatome. Die Katalysatoratome 1, 2 und 3 ziehen Kohlenstoffatome an, die Katalysatoratome 4, 5 und 6 ziehen Wasserstoffatome an.

c) Es können dieser Art von Dehydrierungskatalyse nur sechsgliedrige cyclische Kohlenwasserstoffe unterliegen, die außerdem die Fähigkeit besitzen, sich an das Gitter, wie in Fig. 1 gezeigt, anzulagern. Folglich kann der Cyclopentanring unter diesen Bedingungen nicht dehydriert werden, im Gegensatz zu den Bedingungen der Pyrolyse.

d) Die Dehydrierung führt direkt zum Benzol ohne intermediäre Bildung von Cyclohexen und Cyclohexadien.

Die Bestätigung dieser Tatsachen wurde in der oben zitierten Arbeit[1]) auf Grund des großen, hauptsächlich von Prof. N. D. Zelinsky, Mitglied der Akademie, und seiner Schule erhaltenen Materials gegeben. Eine Reihe von späteren Untersuchungen, die zur Prüfung der Multipletttheorie unternommen wurden, bestätigte deren Folgerungen auf Grund von neuem Material[2]).

5. Die zweite mögliche Orientierung besteht darin, daß das Cyclohexanmolekül sich um seine Achse 6. Ordnung um 30° im Vergleich zu Fig. 1 dreht und auf dem Katalysator derselben Struktur in der gleichen flachen Stellung liegen bleibt. Dabei tritt unter Deformation und Ringsprengung eine Zersetzung zu Methan (im

[1]) Balandin, A. A., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 289. [2]) Davon seien folgende genannt: Zelinsky, N. D. und Freiman, G. M., Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1485. Zelinsky, N. D., Kazansky, B. A. und Platé, A. F., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1422. Ehrenstein, M. und Bunge, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1715. Long, J. H., Frazer, J. C. W. und Ott, E., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1101. Balandin, A. A., Z. physik. Chem. (B) **9** (1935) 49, 319. Vgl. Frazer, J. C. W., 8th Report of the Committee on Contact Catalysis. J. physic. Chem. **36** (1930) 2129.

Wasserstoffstrom) ein: als Zwischenstadium der Zersetzung müssen hier Methylenradikale auftreten. Wir wollen die experimentellen Folgerungen aus diesem Schema anführen:

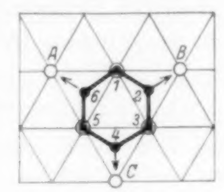


Fig. 2. Modell der Methylen-Spaltungskatalyse des Cyclohexans auf Metallen. Die Katalysatoratome A, B und C ziehen die Kohlenstoffatome 6, 2 und 4 mit den an sie gebundenen Wasserstoffatomen (Methylen) an.

a) Die Zersetzung muß durch Metalle mit kleinen Atomradien stärker gefördert werden, denn im entgegengesetzten Falle wären die Abstände 6—A, 2—B und 4—C (Fig. 2) zu groß, um eine Anziehung der entsprechenden Kohlenstoffatome zu ermöglichen.

b) Die im Zwischenstadium auftretenden Methylenradikale können sich nicht nur durch Methanbildung, sondern auch auf andere Arten kundgeben.

Auf die gute Bestätigung der ersten Folgerung durch das Experiment wurde schon früher hingewiesen[1]). Zu solchen Katalysatoren gehören Eisen, Rhodium und Nickel, deren Atomradien wirklich die kleinsten unter den ihnen analogen Metallen sind. Was die zweite Folgerung anbetrifft, so kann man hier eine interessante Beobachtung von N. D. Zelinsky und N. J. Schujkin[2]) anführen. Sie fanden nämlich, daß bei der Dehydrierung von Cyclohexan auf Nickel auch Toluol und Xylole entstehen, deren Bildung diese Autoren durch das intermediäre Auftreten von Methylenradikalen erklären.

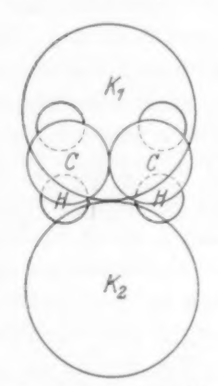


Fig. 3. Modell der Dublett-Dehydrierungskatalyse. Das Katalysatoratom K_1 zieht die Kohlenstoffatome C an, das Katalysatoratom K_2 die Wasserstoffatome H.

6. Vom Standpunkt der Multipletttheorie muß es noch einen Fall geben, nämlich den einer seitlichen Orientierung des Cyclohexans, bei der eine Dehydrierungskatalyse ebenfalls möglich ist (Fig. 3). Wir haben in diesem Fall eine Dublettorientierung, die in unserem vollständigen System der Dublettreaktionen enthalten ist unter dem Indexsymbol:

$$\mathrm{II}\,K_1^2\,2 = \begin{matrix} C \overset{\cdot}{-} C \\ | \quad\; | \\ H \underset{\cdot}{\;} H \end{matrix}$$

---

1) Balandin, A. A., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 289. 2) Zelinsky, N. D. und Schujkin, N. J., C. R. Acad. UdSSR. **1934**, 255.

Dieses Modell führt — und dieser Umstand muß besonders betont werden — zu ganz anderen Konsequenzen, als das erste Sextettmodell der Dehydrierungskatalyse. Wir haben deshalb die Möglichkeit, diese beiden Orientierungsarten experimentell zu unterscheiden. Für dieses Modell gilt:

a) Die Dehydrierung bei einer Dublettorientierung der Moleküle muß sich durch ihre kinetischen Merkmale von der Sextettdehydrierung unterscheiden. Wir haben außerdem:

b) Der Katalysator braucht nicht unbedingt Kristallstruktur zu besitzen, denn es sind in diesem Fall nur zwei Atome des Katalysators notwendig, um die Reaktion durchzuführen. Zwei benachbarte Atome, die die Katalyse unter geeigneten energetischen Verhältnissen zustande bringen, kann es aber auch auf einer nichtkristallinen Oberfläche geben.

c) Die kristallinen Katalysatoren können Gitter anderer Symmetrieklassen besitzen, als es für die Sextettorientierung notwendig ist, also brauchen ihre Gitter nicht hexagonal oder kubisch flächenzentriert zu sein. Diese Folgerung gründet sich auf die gleiche Argumentation wie die zweite.

d) Die Bedingung, nach der nur sechsgliedrige Ringe dehydriert werden können, fällt in diesem Falle fort. Die zwei benachbarten für den Index II K_1^2 2 notwendigen Kohlenstoffatome sind nicht nur in sechsgliedrigen, sondern auch in fünfgliedrigen und anderen Ringen sowie in Molekülen mit offener Kette enthalten.

e) Es müssen sich ungesättigte Dehydrierungsprodukte bilden, denn in dem Index II K_1^2 2 müssen die zwei vertikalen Valenzbindungen des Schemas (1) zerrissen und zwei neue horizontale gebildet werden, wie es aus den Grundlagen der Multipletttheorie folgt. Also muß aus Cyclohexan zuerst Cyclohexen, darauf Cyclohexadien und endlich Benzol entstehen.

Bis jetzt gibt es keine experimentelle Bestätigungen für dieses Modell, und die Art dieser Dehydrierung mußte als unbekannt gelten. Es ist das Ziel unserer Mitteilung, die Existenz dieser Dehydrierungsform zu zeigen. Als Katalysatoren dienen bei der Dublettdehydrierung hauptsächlich Oxyde. In dieser Arbeit haben wir Molybdänoxyd und besonders Chromoxyd untersucht.

f) Lazier und Vaughen haben auf Grund der Multipletttheorie nur eine Sextettorientierung für möglich gehalten und nicht mit der Möglichkeit einer Dublettstellung gerechnet. Durch den Beweis ihrer Existenz wird der Einwand dieser Autoren automatisch aus-

geschlossen, und die Dehydrierung von Cyclohexan über Chromoxyd verwandelt sich bei eingehender Untersuchung aus einer Tatsache, die der Multipletttheorie widersprach, in eine Tatsache, die diese Theorie von einer neuen Seite her bekräftigt. Dasselbe läßt sich auch über die Dehydrierung über kristallinem Zinkoxyd sagen, das nach LAZIER und VAUGHEN auch Cyclohexan, obwohl in geringerem Maß, katalytisch zu dehydrieren vermag. Man kann noch mehr sagen: Da der Dublettindex

$$\begin{matrix} C - C \\ | \quad\; | \\ H \quad H \end{matrix}$$

von uns als eine selbständige Reaktionsart charakterisiert worden war[1]), bevor LAZIER und VAUGHEN als erste diese Reaktion in ihrer einfachen Form beobachtet haben (die normale Dehydrierung war früher auf sechsgliedrige Ringe beschränkt), so kann man sagen, daß diese Autoren einen Reaktionsindex entdeckt haben, der von der Multipletttheorie vorausgesagt war.

Experimenteller Teil.

7. Apparatur. Die Versuche wurden nach der Durchströmungsmethode durchgeführt. Die Apparatur[2]) war so abgeändert, daß 1. die Temperatur durch ein Thermopaar gemessen wurde, 2. die Vorlage und ein Zusatzschlangenkühler mit Eis—Salz-Gemisch gekühlt wurde, wodurch der Eintritt von Cyclohexan oder Benzoldämpfen in den Gasmeßzylinder (von 500 cm³ Volumen) verhindert wurde. 3. Endlich war noch ein Röhrensystem mit Hähnen angebracht, welches dazu diente, Gasproben zur Analyse aus dem Zylinder in den Apparat von ORSAT-LUNGE überzuführen. Der Durchmesser des Katalysenrohres aus Hartglas betrug 2 cm, die Länge des elektrischen Ofens 50 cm. Um den Katalysator vor Vergiftung zu schützen, wurden die Hähne nicht eingefettet, sondern mit einer Lösung von Glucose in Glycerin bestrichen. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Dichtung der ganzen Apparatur gewidmet.

8. Ausgangsstoffe. Ein geringer Teil von Cyclohexan stammte von den Deutschen Hydrierwerken (n_D^{20} 1·4271), der größte wurde katalytisch aus Benzol (chem. rein, thiophenfrei) durch Hydrierung über Platin auf Kohle dargestellt. Das Katalysat wurde mit rauchender Schwefelsäure (7% SO_3) behandelt, mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und über Natrium destilliert. Sdp. 80·5° bis 81°, n_D^{20} = 1·4272 [3]).

9. Darstellung der Katalysatoren. Zur Darstellung von Chromoxyd wurde Ammoniumbichromat (zur Analyse) gebraucht. Es wurde qualitativ auf Ionen von Metallen, die eine Dehydrierungskatalyse hervorrufen könnten, geprüft. Auf Eisen mit Ammoniumrhodanid, Kaliumferro- und -ferricyanid, auf Nickel mit

[1]) BALANDIN, A. A., J. Gen. Chem. **2** (1932) 171 (russ.). [2]) BALANDIN, A. A., Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 451. [3]) Das entspricht noch einem Gehalt von 1·22% Benzol.

Dimethylglyoxim, auf Kobalt mit Ammoniumrhodanid und auf Kupfer mittels Ferrocyanid. Keines dieser Elemente wurde nachgewiesen. Darauf wurden aus diesem Präparat die folgenden drei Katalysatoren (*A*, *B* und *C*) dargestellt.

Katalysator *A*. Durch Glühen erhaltenes Chromoxyd. Ammoniumbichromat wurde über schwacher Flamme in einer Porzellanschale geglüht; sobald die entweichenden Gase sich entzündeten, wurde der Brenner beiseite gestellt. Das Präparat war grünlich, locker. Es wurden 6·5 g davon entnommen und in einer Schicht von 23 cm Länge im Rohr ausgebreitet.

Katalysator *B*. Durch Fällung dargestelltes Chromoxyd. Es wurde nach einem etwas abgeänderten Verfahren von LAZIER und VAUGHEN bereitet. Eine Lösung von 70 cm³ chemisch reiner Schwefelsäure und 50 cm³ Methylalkohol in 170 cm³ Wasser wurde langsam in eine Lösung von 50 g Ammoniumbichromat in 170 cm³ Wasser unter Erwärmung gegeben. Darauf wurde die Lösung auf das fünffache Volumen verdünnt, abgekühlt und bei etwa 20° mittels 200 cm³ 30%igen Ammoniaks gefällt. Nach zwölfmaligem Dekantieren wurde der Niederschlag filtriert und bei 110° bis 120° getrocknet. Der Katalysator war nach dem Trocknen blaugrün gefärbt, es wurden 15 g in einer 27 cm langen Schicht davon genommen.

Katalysator *C*. Auf Asbest niedergeschlagenes Chromoxyd. Der Asbest wurde durch dreimaliges Kochen mit konzentrierter chemisch reiner Salpetersäure gereinigt, mit destilliertem Wasser, verdünnter Alkalilösung und dann wieder mit Wasser gewaschen, bei 120° getrocknet und gewogen. Darauf wurde er in eine Ammoniumbichromatlösung gegeben und wie für den Katalysator *B* beschrieben, behandelt. Das Präparat enthielt 20% Chromoxyd und war blaugrün gefärbt. Zur Katalyse wurden 8 g in einer Schicht von 26 cm gebraucht.

Ein anderer Katalysator — Molybdänoxyd — wurde durch starkes Glühen von Ammoniummolybdat (Werk Seltene Elemente, rein, f. An.) in einem Porzellantiegel bereitet. Es war schwach bläulich gefärbt; für die Versuche wurden 38 g in einer Schicht von 30 cm gebraucht.

10. Ausführung der Versuche. Während durchschnittlich 20 Stunden wurde durch das Rohr mit dem Katalysator Wasserstoff bei 450° geleitet, bis kein Wasser sich mehr ausschied. Augenscheinlich fand dabei eine Reduktion statt, denn bei starkem Glühen verlor eine Probe des Katalysators *A* nur 1·4%; folglich war das bei der Behandlung mit Wasserstoff ausgeschiedene Wasser nicht hygroskopischer Herkunft und kein Hydratwasser. Der auf diese Weise vorbereitete Katalysator wurde im Rohr gelassen und zwischen den Versuchen in einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt. Vor jedem Versuch wurde Wasserstoff 2 Stunden lang bei der Versuchstemperatur durch das Rohr geleitet (außer in den Fällen, die besonders erwähnt werden). Am Anfang jedes Versuches wurden folgende Vorbereitungen getroffen: Die Wasserstoffzufuhr wurde unterbrochen und alle Hähne, außer dem zum Gasmeßzylinder führenden, geschlossen. Man notierte die Zeit des Versuchsanfanges, das Flüssigkeitsniveau in der Bürette und die Temperatur des Ofens. Darauf wurde der Lufthahn, der den Zufluß der Flüssigkeit reguliert, so weit aufgedreht, daß die notwendige Durchströmungsgeschwindigkeit sich einstellen konnte. Die Ablesungen an der Bürette, an dem Gasmeßapparat und am Millivoltmeter des Thermopaares wurden alle 3 Minuten gemacht. Die ersten 150 bis 200 cm³ Gas ließen wir wieder ausströmen, um den Wasserstoff aus dem ganzen System zu verdrängen, und erst dann wurde der Gasmeßapparat eingeschaltet und mit den Ab-

lesungen begonnen. Nach Beendigung des Versuches wurde der Gasmeßapparat ausgeschaltet, Wasserstoff durchgeleitet und mit dem nächsten Versuch begonnen. Das Katalysat ließen wir aus der Vorlage mittels eines Hahnes in Kolben von 25 cm³ Inhalt fließen. Der Brechungsindex wurde auch nach einer Destillation über Natrium bestimmt; gewöhnlich nahm er dabei nur um ein paar Einheiten in der vierten Dezimale ab. Das Gas wurde aus dem Gasmeßapparat in einen Apparat von ORSAT-LUNGE übergeführt, nachdem dieser mit demselben Gas drei- bis viermal ausgewaschen war. Es wurden Kohlensäure, Olefine, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffe bestimmt; letztere wurden als Methan berechnet. Die Verbrennung von Wasserstoff und Olefinen führte man mit Hilfe von palladiniertem Asbest durch. Der Wasserstoff wurde bei 120° bis 125° und Methan bei 200° und höher verbrannt. Die Nummern der Versuche entsprechen der Numerierung des Arbeitsjournals. Die Versuche wurden kreuzweise ausgeführt. Eine Reihe von Versuchen wurde wiederholt, wobei gut reproduzierte Resultate erhalten wurden.

11. Bearbeitung der Versuchsresultate. Die abgelesenen Volumina wurden auf Normalbedingungen umgerechnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch die Differenz der Ablesungen während einer Zeit von 6 Minuten ausgedrückt. Die Ablesungen der ersten 6 Minuten wurden verworfen; nach dieser Zeitfrist konnte man sicher sein, daß ein stationärer Zustand erreicht war. Aus diesen Angaben wurde der Mittelwert für jeden Versuch berechnet. Die Zuflußgeschwindigkeit der Flüssigkeit und die Temperatur wurden auf gleiche Weise bestimmt. Der aus dem entwickelten Wasserstoff abgeleitete Dehydrierungsgrad wurde unter der Annahme berechnet, daß aus einem Mol Cyclohexan theoretisch bei vollständiger Reaktion drei Moleküle Wasserstoff oder aus 1 cm³ flüssigem Cyclohexan 622 cm³ (NTP) Wasserstoff entstehen müssen[1]). Bei der Bestimmung des Dehydrierungsgrades aus den Refraktionsindices benutzten wir die Angaben von G. S. PAWLOW[2]), aus weiter unten angeführten Gründen können die dabei erhaltenen Werte nur als angenäherte gelten.

Vorversuche.

12. Zuerst wurden Versuche bei 410° bis 490° mit dem durch Glühen hergestellten Chromoxyd (Katalysator A) ausgeführt. Nach den Versuchen färbte sich der Katalysator grellgrün. Die Reaktionsprodukten waren hellgelb gefärbt und fluoreszierten. Nach der Destillation über Natrium verschwand die Farbe. Die ersten Versuche (Nr. 1 bis 19 bei 450°) gaben keine reproduzierbaren Resultate. Die Gasausbeute in Prozenten der theoretisch-möglichen schwankte zwischen 3·35 bis 13·57 %. Die Analyse der Gase aus dem Reaktionsprodukt lieferte folgende Werte: CO_2 0·2 bis 0·9 %; C_nH_{2n} 1·4 bis 19·4 (!) %; CO 3·1 bis 5·6 %; H_2 und Grenzkohlenstoffe 74·0 bis 89·0 %. Nach diesem ersten unbeständigen Stadium wurde die Aktivität des Katalysators stabil, was man aus dem Umstand sehen kann,

[1]) Vgl. BALANDIN, A. A. und JURJEW, J. K., Acta Phys. Chim. UdSSR. 1 (1934) 189. [2]) PAWLOW, G. S., J. Russ. Ges. [chem.] 58 (1926) 1311.

daß zwei bei gleichen Temperaturen durchgeführte Versuche nahe gleiche Geschwindigkeiten für die Gasentwicklung lieferten (Tabelle 1, Nr. 21 bis 22, 23 bis 24 und 25 bis 26). Folglich findet hier keine bleibende (irreversible) Vergiftung statt. Auch wird der Katalysator während jedes einzelnen Versuches nicht vergiftet, denn man erhält gerade Linien, wenn man das abgelesene Gasvolumen gegen die Zeit aufträgt (Fig. 4). Die Neigung der Geraden ergab die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten, welche in den entsprechenden Spalten der Tabellen angeführt sind. Auf dem unteren Teil der Fig. 4 ist die Abhängigkeit der Gasentwicklungsgeschwindigkeit von der Temperatur angegeben. Auf den Figuren sind nicht alle Daten angeführt, da wiederholte Versuche solche Gerade ergaben, die auf der Zeichnung mit den ursprünglichen zusammenfallen würden. Es ließ sich durch diese Versuche (Nr. 20 bis 27) feststellen, daß bei Erhöhung der Temperatur der Gehalt an Olefinen in den Reaktionsgasen von 5·7 bei 430° auf 27·6% bei 490° steigt. Es werden wenig Kohlendioxyd und nur einige Prozent Kohlenoxyd gebildet; der Gehalt an Kohlenoxyd schwankt bei den verschiedenen Versuchen, ohne einen merkbaren Gang zu zeigen. Methan wurde in den Versuchen bei 430° bis 470° bestimmt und nicht nachgewiesen.

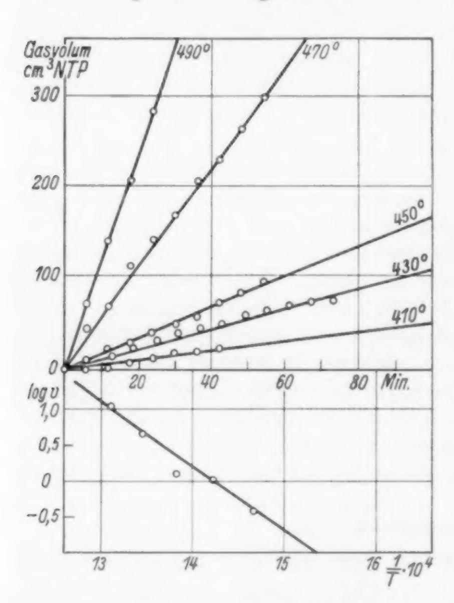


Fig. 4. Dehydrierung des Cyclohexans an geglühtem Chromoxyd.

Auf Grund der erhaltenen Resultate (Tabelle 1) konnte man die Aktivierungsenergie Q berechnen. Bestimmt man sie aus dem Gesamtvolumen der entwickelten Gase (siehe die Gerade 1 in Fig. 6), so erhält man den Wert $Q = 40700$ cal/Mol; praktisch bekommt man denselben Wert auf Grund des gebildeten Wasserstoffes mit Berücksichtigung der Analysenresultate, denn der Wasserstoffgehalt des Gases verändert sich nur wenig mit der Temperatur. Nur streuen die Punkte mehr.

Tabelle 1. Dehydrierung des Cyclohexans an geglühtem Chromoxyd (Katalysator A). $Q = 40700$ cal/Mol; $k_0 = 4·70 \cdot 10^{12}$; $Q/\log k_0 = 3·22 \cdot 10^{3}$.

Nr. des Vers.	Temperatur °C	Mittlere Durchleitungsgeschwindigkeit cm³/6′	Reaktionsgeschwindigkeit (Gasentwickl.) NTP cm³/6′	Gasausbeute beob. %	Gasausbeute ber. %	n_D^{20} des Katalysats[1])	Dehydrierungsgrad aus n_D^{20}	Dehydrierungsprozent nach der Gasanalyse
20	410	1·36	3·1	0·37	0·42	1·4274	0·6	—
21	430	0·97	6·2	1·03	1·00	1·4274	0·6	0·85
22	430	1·08	6·8	1·02	1·00	1·4275	0·8	—
27	450	1·36	10·6	1·25	(2·26)	—	—	1·0
23	470	1·08	30·2	4·50	4·82	1·4294	4·5	3·6
24	470	1·22	33·2	4·37	4·82	1·4297	5·1	3·4
25	490	1·12	71·0	10·2	10·0	1·4316	8·8	7·1
26	490	1·20	76·9	10·3	10·0	1·4316	8·8	7·8

Gasanalyse (in Prozenten). Katalysator A.

Nr. des Versuchs	Temperatur °C	CO_2	C_nH_{2n}	CO	H_2	CH_4
21	430	4·1	5·7	7·6	83·4	0
27	450	0·2	16·7	4·5	78·6	0
23	470	0·4	16·8	2·6	80·6	0
24	470	2·0	17·4	3·4	77·2	0
25	490	1·6	27·6	1·6	69·2	—
26	490	0·2	22·1	1·8	75·9	—

13. Die nächsten Versuchsserien (Nr. 28 bis 36 und 69 bis 71) wurden mit dem durch Fällung dargestellten Chromoxyd ausgeführt (Katalysator B). Temperaturintervall 300° bis 450°. Der Katalysator wurde zuvor bei 410° während 16 Stunden durch Wasserstoff reduziert. Nach den Versuchen färbte er sich dunkelgrün. Das Reaktionsrohr war gegen Ende der Versuche von einem merklichen harzigen Anflug bedeckt. Durchflußgeschwindigkeit von Cyclohexan im Mittel 0·473 cm³ in 6 Minuten. Die Katalysate waren gelblich und fluoreszierten, wurden aber nach der Destillation über Natrium farblos. Die Analyse der Reaktionsgase gab bei verschiedenen Temperaturen folgende Werte:

CO_2	0·4	bis	0·73%
C_nH_{2n}	0·2	bis	1·2%
CO	0·7	bis	2·0%
H_2	87·7	bis	97·2%
CH_4	0·6	bis	1·8%.

[1]) Ausgangscyclohexan n_D^{20} 1·4271.

Die Gasanalyse zeigt, daß mit diesem Katalysator viel weniger Olefine gebildet werden als im ersten Fall, daß keine merkliche Methanzersetzung stattfindet und daß der ganze Prozeß sich folglich viel mehr einem reinen Dehydrierungsprozeß nähert. Der Katalysator war aktiver als der erste, aber die Reproduzierbarkeit der Versuche war nur gering. Wir führen hier einige Werte an, die einer einigermaßen stabilisierten Aktivität des Katalysators entsprechen. Bei verschiedenen Temperaturen wurden folgende Gasmengen entwickelt:

350°: 29·4%
351°: 30·7%
388°: 63·3%
409°: 74·6%.

Bei noch höheren Temperaturen wurde der Katalysator vergiftet. Schon bei 430° entwickelten sich nur noch 43·1% Gas. In den Versuchen bei 350° und 351° wurden die Brechungsindices des Katalysats bestimmt: n_D^{20} 1·4424; das ursprüngliche Cyclohexan besaß n_D^{20} 1·4272; das Dehydrierungsprozent betrug folglich 27·5%.

Hauptversuche. Kinetische Messungen.

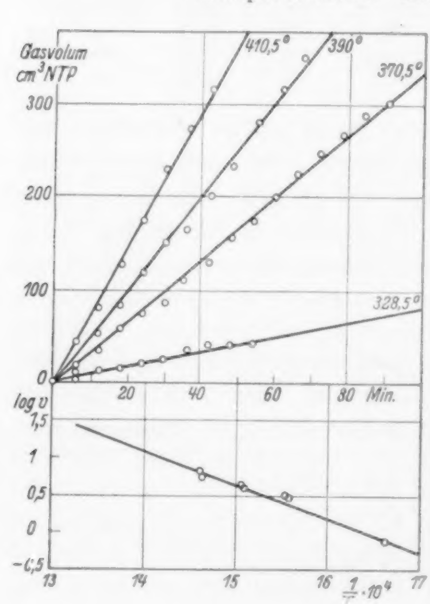


Fig. 5. Dehydrierung des Cyclohexans an gefälltem Chromoxyd auf Asbest.

14. Die zwei ersten Katalysatoren entsprachen unseren Zwecken nicht, da der erste eine zu starke Spaltung zu Olefinen (bis 27·6% Olefine) hervorrief und der andere zwar aktiv war, aber sich schnell inaktivieren ließ. Wir verwendeten deshalb schließlich das dritte Präparat. Das Metalloxyd wurde auf Asbest niedergeschlagen, um die Vorteile des zweiten Katalysators vor dem ersten, nämlich seine selektive dehydrierende Wirkung, zu erhalten und gleichzeitig dem neuen Präparat eine größere Beständigkeit zu verleihen, unter Umständen auf Kosten seiner Aktivität, die bei der Fällung von Katalysatoren auf Trägern oft

herabgesetzt wird. Die folgenden Versuche bestätigen unsere Erwartungen.

15. Dehydrierung von reinem Cyclohexan. Die Versuchsserien 37 bis 46 und 57 bis 60 wurden mit dem auf Asbest niedergeschlagenen Chromoxyd (Katalysator C) in einem Temperaturintervall 330° bis 450° ausgeführt. Der Katalysator wurde etwa 12 Stunden im Wasserstoffstrom bei 410° reduziert. Die Fig. 5 zeigt den Grad der Gleichmäßigkeit der Gasentwicklung. Die Resultate der verschiedenen Versuche dieser Serie sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für jeden Versuch wurden 10 bis 18 cm³ Cyclohexan durchgeleitet. Die Verteilung des Materials in der Tabelle ist ohne weitere Erklärungen klar. Wie man aus den Doppelversuchen bei gleicher Temperatur ersieht, waren die Versuche gleich von Anfang an gut reproduzierbar (Spalte 4). Es trat also keine irreversible Vergiftung ein.

Tabelle 2. Dehydrierung des Cyclohexans an gefälltem Chromoxyd auf Asbest (Katalysator C).

$Q = 20400$ cal/Mol; $k_0 = 4{\cdot}72 \cdot 10^7$; $Q/\log k_0 = 2{\cdot}79 \cdot 10^3$.

Nr. des Vers.	Temperatur °C	Mittlere Durchleitungsgeschwindigkeit cm³/6′	Reaktionsgeschwindigkeit (Gasentwickl.) *NTP* cm³/6′	Gasausbeute beob. %	Gasausbeute ber. %	n_D^{20} des Katalysats¹)	Dehydrierungsgrad aus n_D^{20}	Dehydrierungsprozent nach der Gasanalyse
43	328·5	1·04	5·0	0·77	0·76	1·4282	2·0	—
44	330	1·00	3·4	0·55	0·80	1·4282	2·0	—
40	369	1·04	18·9	2·93	2·35	1·4290	3·6	2·8
39	370·5	1·02	20·0	3·15	2·45	1·4291	3·7	3·1
41	390	1·05	27·3	4·18	4·02	1·4299	5·5	3·6
42	391	1·11	30·8	4·45	4·11	1·4296	4·8	3·9
46	409·5	1·11	38·5	5·58	6·40	1·4308	7·0	5·1
45	410·5	1·07	44·4	6·67	6·53	1·4308	7·0	6·2

Gasanalyse (in Prozenten). Katalysator C.

Nr. des Versuchs	Temperatur °C	CO_2	C_nH_{2n}	CO	H_2	CH_4
40	369	0·5	0	1·6	94·3	3·6
39	370·5	0	0	1·7	98·5	0
41	390	0·2	0·1	4·6	88·8	4·7
42	391	0·4	0	5·7	87·7	3·7
46	409·5	0	0	2·6	93·0	4·4
45	410·5	0·2	0	3·4	91·9	4·5

¹) Ausgangscyclohexan n_D^{20} 1·4272.

Im Vergleich zur vollständigen Dehydrierung erfolgte die Wasserstoffentwicklung nur bis zu 6%. Zweifellos hätte man durch Erhöhung der Temperatur über 450° eine stärkere Dehydrierung erzielen können. Wir haben es absichtlich nicht getan [siehe Gleichung (7)]. Nach der Analyse waren in den gasförmigen Reaktionsprodukten (Tabelle 2) keine Olefine, sehr wenig Kohlendioxyd und eine verhältnismäßig geringe Menge Methan, dessen Gehalt sogar bei hohen Temperaturen nicht über 5% stieg, enthalten. Dies weist auf eine nur geringfügige Zersetzung von Cyclohexan hin. Die Menge an Kohlenoxyd war fast dieselbe wie in den vorigen Versuchsserien; Kohlenoxyd entsteht augenscheinlich auf Kosten einer teilweisen Reduktion des Chromoxyds. Der Wasserstoffgehalt ist recht stabil und macht je nach der Temperatur 88 bis 99% der ganzen Gasmenge aus. Auf dem unteren Teil der Fig. 5 ist die ARRHENIUSsche lineare Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit und dem reziproken Wert der absoluten Temperatur gegeben. Um die Zeichnung klarer zu machen, ist sie in der Richtung der Ordinaten auseinandergezogen. Die daraus berechnete Aktivierungsenergie Q ergibt sich zu 21400 cal/Mol. Auf Grund der Wasserstoffmenge würde sich wahrscheinlich ein ähnlicher Wert für Q berechnen lassen, denn der Wasserstoffgehalt im Gas war ziemlich konstant (vgl. Abschn. 12). Allein führten wir eine solche Berechnung nicht durch, denn bei niedrigen Temperaturen (328°

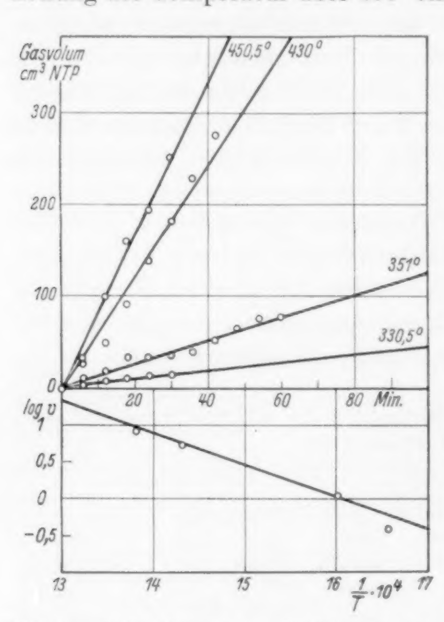


Fig. 6. Dehydrierung des Cyclohexans an Chromoxyd auf Asbest nach Dauerbetrieb.

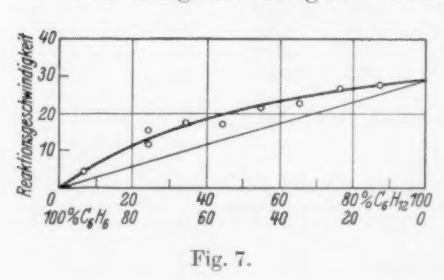


Fig. 7.

und 330°), erhielten wir so wenig Gas, daß keine Analyse gemacht werden konnte.

Die Angaben der Tabelle 3 beziehen sich auf den gleichen Katalysator nach langer Arbeitsdauer. Wie aus Fig. 7 und der Kurve III auf Fig. 6 ersichtlich, war die Aktivität des Katalysators im Vergleich mit seiner anfänglichen Wirksamkeit etwas gesunken; die Aktivierungsenergie war jedoch praktisch unverändert geblieben, nämlich $Q = 20000$ cal/Mol.

Tabelle 3. Dehydrierung des Cyclohexans an gefälltem Chromoxyd auf Asbest (Katalysator C) nach Dauerbetrieb.
$Q = 20000$ cal/Mol; $k_0 = 1{\cdot}02 \cdot 10^7$; $Q/\log k_0 = 2{\cdot}85 \cdot 10^3$.

Nr. des Vers.	Temperatur °C	Mittlere Durchleitungsgeschwindigkeit cm³/6′	Reaktionsgeschwindigkeit (Gasentwickl.) NTP cm³/6′	Gasausbeute beob. %	Gasausbeute ber. %	n_D^{20} des Katalysats[1]	Dehydrierungsgrad aus n_D^{20}	Dehydrierungsprozent nach der Gasanalyse
57	330·5	1·15	2·75	0·39	0·61	1·4285	1·2	—
58	351	1·09	7·5	1·10	1·01	1·4281	(0·4)	1·0
60	430	1·10	36·6	5·35	4·06	1·4300	4·1	5·1
59	450·5	0·97	49·8	8·25	9·36	1·4308	5·7	8·1

Gasanalyse (in Prozenten). Katalysator C nach Dauerbetrieb.

Nr. des Versuchs	Temperatur °C	CO_2	C_nH_{2n}	CO	H_2	CH_4
58	351	0·1	0	1·1	94·2	2·7
60	430	0·2	0	2·0	96·1	5·0
59	450·5	0·3	0	2·3	98·3	2·4

16. Dehydrierung von Gemischen Cyclohexan—Benzol. Die oben gefundene Aktivierungsenergie muß einstweilen als sogenannte scheinbare Aktivierungsenergie aufgefaßt werden, denn im allgemeinen Fall kann sie Adsorptionsfaktoren enthalten, die den Wert der wahren Aktivierungsenergie eines heterogenen Prozesses im Vergleich zu der experimentell gefundenen Größe bedeutend (um den Wert der Adsorptionswärmen) verändern können[2]). Um den Absorptionsfaktoren Rechnung zu tragen, muß man den kinetischen Einfluß eines Zusatzes der Reaktionsprodukte vom Standpunkt der

[1]) Ausgangscyclohexan n_D^{20} 1·4279. [2]) Hinshelwood, C. N., The Kinetics of Chemical Change. Oxford 1926. S. 178. Vgl. Schwab, G. M., Die Katalyse. Berlin 1931.

Verweilzeit der Moleküle auf der festen Katalysatoroberfläche untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Dehydrierungsversuche von Gemischen aus Cyclohexan und dem endgültigen Dehydrierungsprodukt, Benzol, angestellt. Die Gemische wurden aus chemisch reinem Benzol und Cyclohexan bereitet, die genaue Zusammensetzung in Molprozenten wurde aus der Refraktion des Gemisches bestimmt. Diese Mischungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 410° über den Katalysator C geleitet. Für jeden Versuch brauchte man 10 bis 15 cm³ Flüssigkeit, was bei einer Einlaßgeschwindigkeit von 1 cm³ in 6 Minuten, wie auch in den vorangehenden Versuchen, eine genügend lange Versuchsdauer ergab. Es wurde derselbe Katalysator wie zuvor gebraucht; deshalb geben wir hier keine Figur zur Charakterisierung der Gleichmäßigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, ent-

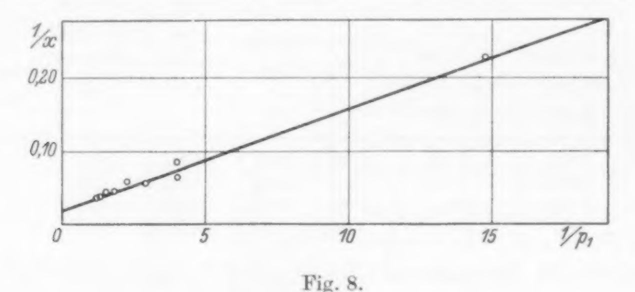


Fig. 8.

sprechend der Fig. 5; sie wurde in dieser Versuchsserie in gleichem Maße beobachtet. Die Versuchsresultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Wie aus Tabelle 4 und Fig. 8 ersichtlich, nimmt die Gasentwicklung bei Zugabe von Benzol ab, diese Abnahme vollzieht sich aber langsamer als proportional. Das Gas besteht, wie aus den letzten Spalten der Tabelle folgt, aus recht reinem Wasserstoff; seine Zusammensetzung entspricht im ganzen derjenigen der vorigen Versuchsserie. Der Brechungsindex des Katalysats ist etwas höher als bei den ursprünglichen Mischungen, wie es bei einer Dehydrierung sein muß. Es ist hieraus ersichtlich, daß der Prozeß eine ziemlich reine Dehydrierung darstellt. Ferner ist aus der Tabelle 4 zu ersehen, daß die Dehydrierung in diesen Versuchen nicht mehr als 4% ausmacht. Deshalb eignen sich diese Angaben zur Berechnung der relativen Verweilzeiten nach folgender Methode.

Die Geschwindigkeit der monomolekularen Zersetzungsreaktion von Cyclohexan ist der Zahl der auf der Oberfläche des Katalysators

Tabelle 4. Dehydrierung der Gemische Cyclohexan—Benzol. Temperatur 410° ± 0·5.

Nr. des Versuchs	Zusammensetzung des Ausgangsgemisches Mol% C_6H_{12}	Mittlere Durchleitungsgeschwindigkeit cm³/6′	Reaktionsgeschwindigkeit (Gasentwickl.) NTP cm³/6′	Gas aus dem Gemisch in % der theor. Menge H_2 aus gleicher Molzahl C_6H_{12}	n_D^{20} des Ausgangsgemisches	n_D^{20} des Katalysats	Zusammensetzung des Gemisches nach der Katalyse Mol% C_6H_{12}	Umgesetztes C_6H_{12} aus n_D^{20} %	Umgesetztes C_6H_{12} aus H_2 %
55	6·9	1·10	4·4	0·65	1·4938	1·4927	—	—	—
48	24·2	1·01	15·5	2·46	1·4774	1·4788	22·6	1·6	—
56	24·2	1·07	11·7	1·77	1·4774	1·4783	23·1	1·1	1·6
49	34·5	1·02	17·8	2·80	1·4686	1·4713	31·2	3·3	2·6
50	44·5	1·08	17·2	2·56	1·4606	1·4630	41·4	3·1	2·4
51	55·1	1·06	21·8	3·29	1·4529	1·4549	52·2	2·9	3·1
52	65·8	1·05	22·2	3·42	1·4458	1·4471	63·8	(2·0)	3·2
53	76·6	1·06	26·8	4·07	1·4391	1·4415	72·6	4·0	3·7
54	87·2	1·01	27·8	4·42	1·4332	1·4349	84·0	3·2	4·2

Gasanalyse (in Prozenten). Dehydrierung der Gemische Cyclohexan—Benzol. Temperatur 410° ± 0·5.

Nr. des Versuchs	Zusammensetzung des Ausgangsgemisches Mol% C_6H_{12}	CO_2	C_nH_{2n}	CO	H_2	CH_4
56	24·2	0	0·2	2·9	92·7	2·2
49	34·5	1·2	0	5·4	91·6	1·3
50	44·5	0·3	0	2·6	94·5	3·4
51	55·1	0·1	0·1	3·2	93·7	2·8
52	65·8	0	0	3·2	94·4	2·2
53	76·6	0·4	0·8	2·9	91·5	3·1
54	87·2	0·3	0·4	1·9	93·9	3·0

in monomolekularer Schicht adsorbierten Cyclohexanmoleküle proportional. Man erhält daher mit Hilfe der Adsorptionsisotherme von LANGMUIR bei genügend hohem Druck von 1 Atm.:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{\alpha_1 (p_1 - x)}{\alpha_1 (p_1 - x) + \alpha_2 (p_2 + x) + 3 \alpha_3 x}, \qquad (1)$$

wo k ein konstanter Koeffizient (das Produkt der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Oberflächengröße), p_1 den anfänglichen Partialdruck von Cyclohexan, p_2 dieselbe Größe für Benzol, x die Konzentration der in Reaktion getretenen Substanz zur Zeit t, α die den Verweilzeiten proportionalen Adsorptionskoeffizienten von Cyclohexan (1), von Benzol (2) und von Wasserstoff (3) bedeuten. Wir vernachlässigen x im rechten Teil der Gleichung:

$$x \approx 0, \qquad (2)$$

was berechtigt erscheint, wenn x im Vergleich zu p_1 und p_2 klein und α_3 kleiner oder wenigstens von gleicher Größenordnung wie α_1 und α_2 ist. Aus den Reaktionsbedingungen folgt ferner, da wir es mit einem Gemisch von Cyclohexan und Benzol zu tun haben, daß

$$p_1 + p_2 = 1. \qquad (3)$$

Denn der Gesamtdruck ist fast genau 1 Atm. Nach Integration unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen $t = 0$, $x = 0$, erhalten wir

$$x = K \frac{\alpha_1 p_1}{\alpha_1 p_1 + \alpha_2 (1 - p_1)}, \qquad (4)$$

wo $K = kt$ eine neue Konstante darstellt, soweit die Durchströmungsgeschwindigkeit konstant war. Die reziproken Werte beider Seiten der Gleichung (4) sind

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{K} \left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right) + \frac{1}{K} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{1}{p_1}, \qquad (5)$$

was graphisch durch eine Gerade wiedergegeben wird, wenn man auf den Achsen $1/x$ und $1/p_1$, d. h. die reziproken Werte der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung und die reziproken Partialdrucke des ursprünglichen Cyclohexans aufträgt. Aus den Koeffizienten der Geraden

$$a = \frac{1}{K} \left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right); \quad b = \frac{1}{K} \frac{\alpha_2}{\alpha_1}, \qquad (6)$$

kann man das Verhältnis α_2/α_1 berechnen, das in diesem Fall nach der Theorie das Verhältnis der Verweilzeiten von Benzol an Cyclohexan auf der Katalysatoroberfläche mit einer Genauigkeit von 4% wiedergibt. Diese Ungenauigkeit rührt vom Faktor $\sqrt{M_1/M_2}$ her, wo M_1 und M_2 die Molekulargewichte von Cyclohexan und Benzol darstellen.

In der Fig. 9 sind die auf diese Weise bearbeiteten experimentellen Resultate der Tabelle 4 gegeben. Es entsteht wirklich eine Gerade mit nur geringer Streuung der Punkte um sie. Die Koeffizienten sind: $a = 0{\cdot}0207$, $b = 0{\cdot}0138$, was $k = 29\ \mathrm{cm}^3$ und $a_2/a_1 = 0{\cdot}4$ entspricht. Auf Grund der gefundenen Konstanten und der Gleichung (5) könnte die Dehydrierung zurückberechnet und die erhaltenen Werte mit den beobachteten Größen verglichen werden, was in Tabelle 5 getan ist.

Tabelle 5. Berechnung der Dehydrierung der Gemische Cyclohexan—Benzol nach Formel (4) bei $k = 29\ \mathrm{cm}^3$, $a_2/a_1 = 0{\cdot}4$.

Nr. des Versuchs	Mol% C_6H_{12} 100 p_1	$1/p_1$	Reaktionsgeschwind. x ber.	Reaktionsgeschwind. x gef.	$1/x$ gef.
—	100	1·000	29·0	29·0 [1]	0·0345
54	87·1	1·148	27·4	27·8	0·0360
53	76·6	1·305	25·8	26·8	0·0373
52	65·8	1·520	24·0	22·2	0·0417
51	55·1	1·815	21·8	21·8	0·0459
50	44·5	2·247	19·3	17·2	0·0581
49	34·5	2·899	16·4	17·8	0·0562
48	24·2	4·132	12·9	15·5	0·0645
56	24·2			11·7	0·0855
55	6·9	14·49	4·5	4·4	0·2273

Wir sehen, daß die Werte der 4. und 5. Spalte ganz gut übereinstimmen. Auch die ausgezogene Linie auf Fig. 8 wurde nach derselben Gleichung (4) gezeichnet. Die Verweilzeit des Benzolmoleküls auf der aktiven Oberfläche von Chromoxyd ist also ungefähr 2·5mal geringer als die des Cyclohexans. Wenn die entstandene Benzolmenge nur einige Prozent ausmacht, so besetzen die Benzolmoleküle gleichfalls nur einige Prozent der Katalysatoroberfläche, und hindern die Reaktion nicht, auf der ganzen übrigen Fläche fortzuschreiten. Als

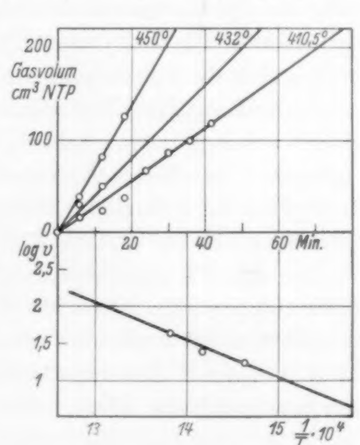


Fig. 9. Dehydrierung des von sechsgliedrigen cyclischen Kohlenwasserstoffen befreiten Benzins an gefälltem Chromoxyd.

[1]) Aus der Fig. 8 extrapoliert.

Endprodukt wird bei der Reaktion Benzol erhalten; wir können aber aus Analogiegründen auch für die Zwischenprodukte der Dehydrierung die gleiche Annahme machen. Dann folgt daraus, daß die Adsorptionsfaktoren den gefundenen Wert für die Aktivierungsenergie nicht beeinflussen, so daß diese letztere als wahre Aktvierungsenergie aufgefaßt werden kann. Unter den gegebenen Bedingungen, wenn also die Zersetzung nur gering ist und die Verweilzeit der Reaktionsprodukte kleiner oder von derselben Größenordnung ist wie die der Moleküle des Ausgangsproduktes, gibt die Menge der zersetzten Substanz bei Versuchen mit nur einem Ausgangsprodukt bei Atmosphärendruck unmittelbar die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit an, ohne von irgendwelchen Adsorptionsfaktoren beeinflußt zu werden. Wirklich erhält man aus Gleichung (5), wenn $p_1 = 1$ eingeführt wird,

$$x = K. \qquad (7)$$

Vergleich der Theorie mit dem Experiment.

17. Die Aktivierungsenergie bei der Dehydrierung von Cyclohexan wurde von uns gleich $Q = 21400$ cal/Mol für gefälltes und 40700 cal/Mol für geglühtes Chromoxyd gefunden, also höher, als die bis jetzt in anderen untersuchten Fällen der Dehydrierung auf Metallen festgestellten Werte (zwischen 9700 und 19930 cal/Mol, nur für Cyclohexanon wurde ein Ausnahmswert von 23710 cal/Mol gefunden). Die Dehydrierung von Cyclohexan über Chromoxyd vollzieht sich in einem anderen, höheren Temperaturintervall als die Dehydrierung über Palladium und den anderen Metallkatalysatoren. Noch stärker unterscheiden sich in beiden Fällen die Werte von $Q/\log k_0$. In dieser Untersuchung wird $Q/\log k_0$ gleich 3·22, 2·79 und $2{\cdot}85 \cdot 10^3$ gefunden, während sich für Dehydrierungsreaktionen an Metallen im Mittel $2{\cdot}0 \cdot 10^3$ ergab[1]). Folglich wird die erste in Abschn. 6 aufgestellte Bedingung, nach der die Reaktionen vom Dublettypus sich durch ihren kinetischen Charakter von den Sextettreaktionen unterscheiden müssen, experimentell erfüllt. Diese Differenz der Reaktionstemperaturen zeigt uns, daß die Sextettanordnung im energetischen Sinn vorteilhafter ist als die Dublettanordnung, denn die erstere braucht für ihr Zustandekommen einen geringeren Energieaufwand. Auch die Aktivierungsenergien sind bei der Sextettanordnung niedriger als bei der Dublettstellung.

---

[1]) Balandin, A. A., Z. physik. Chem. (A) **19** (1932) 451.

Gehen wir jetzt zu den anderen Punkten der im sechsten Abschnitt aufgestellten Bedingungen über. Der zweite Punkt fordert, daß auf dem Kristallgitter des Chromoxydes keine Katalysatoratome in regulärer Dreieckanordnung anwesend sind, bzw. daß das Gitter des Chromoxydes nicht zum hexagonalen oder zum kubisch flächenzentrierten Typus gehört; denn in diesen Fällen müßte sich eine Sextettorientierung einstellen. Diese Forderung entspricht der Wirklichkeit insofern, als Chromoxyd folgende Kristallstruktur aufweist: System Γ, Typus 3 *Di*-6 (*c*, *e*), Raumgruppe 3 *Di*-6 [1]).

Der dritte Punkt weist darauf hin, daß der Katalysator nicht unbedingt Kristallstruktur besitzen muß. Lazier und Vaughen fanden wirklich, daß ihr Chromoxydpräparat amorph war. Man darf aber nicht aus dem Auge lassen, daß es Mikrokristalle von solchen Dimensionen geben kann, die noch groß genug für ein der Katalyse unterworfenes Molekül sind, aber zu klein, um nach der Methode von Debye-Scherrer nachgewiesen zu werden. Die Aufnahmen unserer Katalysatoren nach Debye zeigten keine Beugungslinien oder -banden; dennoch konnte man auf den Aufnahmen sehr schwache verwaschene Schwärzungen bemerken. Augenscheinlich hatten wir es mit Objekten zu tun, die sehr nahe dem amorphen Zustand waren, aber noch aus äußerst kleinen Mikrokristallen bestanden, deren Größe sich an der Grenze des Leistungsvermögens der angewandten Methode befand. Die Aufnahmen unserer Katalysatoren wurden von B. W. Jerofeew und L. N. Kossourow erhalten, denen wir an dieser Stelle dafür danken.

18. Nach Punkt 4 des Abschn. 6 müssen auch nicht sechsgliedrige cyclische Paraffine dehydriert werden können. Um diese Forderung des Modells zu prüfen, verwendeten wir ein Präparat von Surachanschem Benzin (Sdp. 90° bis 92°), das zuvor durch Dehydrierung und Entfernen des entstandenen aromatischen Teiles mittels rauchender Schwefelsäure (7% SO_3) von allen sechsgliedrigen Ringen befreit worden war; es enthielt etwa 30% Pentamethylenringe, der Rest bestand augenscheinlich aus Paraffinen der aliphatischen Reihe. Dieses Präparat wurde uns liebenswürdigerweise von N. D. Zelinsky und L. S. Leder-Packendorff überlassen, wofür wir ihnen unseren Dank aussprechen. Das Präparat war von einer Untersuchung der fünfgliedrigen Ringe des Kaukasischen Erdöls nachgeblieben [2]). Wir

[1]) Goldschmidt, Bardt und Lunde, Skriften Norske Videnskaf. Akad. Nr. 8, 25. Zitiert nach dem Handb. f. phys., chem. u. techn. Daten **2** (1929) 73 (russ.).
[2]) Zelinsky, N. D. und Leder-Packendorff, L., Liebigs Ann. Chem. **518** (1935) 260.

destillierten es über Natrium und führten es — jetzt bei einer Temperatur von 300° — über den Platinkatalysator (*Pt* auf Kohle), der uns während der ganzen Zeit zur Darstellung von Cyclohexan aus Benzol gedient hatte. Es ließ sich, wie zu erwarten, keine Gasentwicklung feststellen, der Brechungsexponent blieb praktisch unverändert: anfänglich $n_D^{20} = 1{\cdot}4040$, nach der Behandlung $n_D^{20} = 1{\cdot}4037$. Darauf leiteten wir das auf diese Weise behandelte Präparat über Chromoxyd auf Asbest (Katalysator *C*) bei 410·5°, 432° und 450° C (Versuch 61 bis 63). Es trat eine merkliche Gasentwicklung ein; das Gas bestand, der Analyse nach, aus ziemlich reinem Wasserstoff. Der Brechungsindex nahm nach der Katalyse zu. Die Gesamtmenge Wasserstoff, die in jedem Versuch entwickelt wurde, betrug 400 bis 600 cm³; der größte Teil davon wurde zum Waschen der Apparatur vor der Gasanalyse gebraucht. Somit ist die Dehydrierung in diesem Fall bewiesen. Das Katalysat war gelblich gefärbt und fluoreszierte, verlor aber seine Farbe nach einer Destillation über Natrium. In Tabelle 6 und Fig. 10 sind die Zahlenergebnisse der Versuche angeführt.

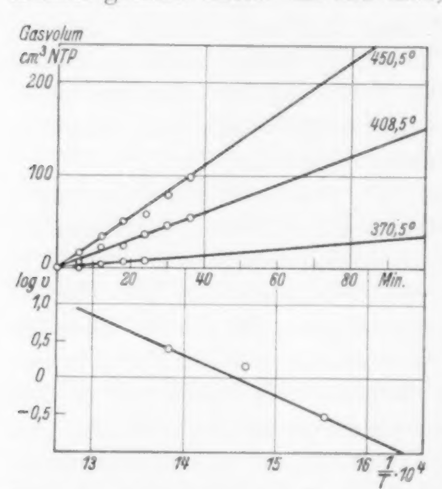


Fig. 10. Dehydrierung des Cyclohexans an Molybdänoxyd.

Tabelle 6. Dehydrierung eines Kohlenwasserstoff-Gemisches, welches keine sechsgliedrigen Ringe enthält, an gefälltem Chromoxyd auf Asbest (Katalysator *C*). $Q = 23000$ cal/Mol.

Nr. des Versuchs	Temperatur °C	Mittlere Durchleitungsgeschwind. cm³/6′	Reaktionsgeschwind. *NTP* gef. cm³/6′	Reaktionsgeschwind. *NTP* ber. cm³/6′	n_D^{20} des Katalysats²)	n_D^{20} des Katalysats nach der Destillation
61	410·5	0·93	16·7	16·7	1·4057	1·4039
62	432·0	1·14	23·0	27·6	1·4055	1·4041
63	450	1·06	41·0	41·0	1·4051	1·4039

¹) Ausgangsbenzin n_D^{20} 1·4037.

Gasanalyse in Prozent. Dehydrierung eines Kohlenwasserstoff-Gemisches, welches keine sechsgliedrigen Ringe enthält, an gefälltem Chromoxyd auf Asbest.

Nr. des Versuchs	Temperatur °C	CO_2	C_nH_{2n}	CO	H_2	CH_4
61	410·5	0·2	0·4	0·2	98·5	1·6
62	432	0·7	0	0	97·7	0·6
63	450	0·2	0·6	0·5	96·9	0·2

Die Gerade von ARRHENIUS ist auf Fig. 6 gegeben (Linie IV). Daraus berechnet sich die Aktivierungsenergie $Q = 23000$ cal/Mol; sie liegt also derjenigen der sechsgliedrigen Ringe sehr nahe. Diese Tatsache spricht für einen gleichen Dehydrierungsmechanismus. Das entspricht auch unserem Schema. Wir sind also zu dem zunächst unerwarteten theoretisch aber vorauszusehenden Resultat gelangt, (Punkt 4, Abschn. 6), daß bei höheren Temperaturen nicht nur sechsgliedrige Ringe, sondern auch andere Kohlenwasserstoffe über Chromoxyd dehydriert werden können. Das wird auch im Falle von Äthan experimentell bestätigt[1]).

19. Es bleibt uns noch zu betrachten, inwieweit die fünfte Forderung des Abschn. 6 erfüllt wird. Nach dieser soll die Dehydrierung von Cyclohexan nicht unmittelbar zu Benzol führen; es müssen sich als Zwischenstadien ungesättigte Kohlenwasserstoffe Cyclohexen und Cyclohexadien bilden. In dieser Richtung verfügen wir einstweilen über folgende Angaben: Die von allen Dehydrierungsversuchen von Cyclohexan über Chromoxyd stammenden vereinigten Katalysate entfärben Brom und Permanganatlösungen, was auf die Anwesenheit von ungesättigten Verbindungen weist. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol (gleiche Teile) erschien eine braune und endlich nach Stehenlassen eine dunkle kirschrote Färbung; Cyclohexadien müßte bei dieser Reaktion einen mehr violetten Ton geben, Benzol und Cyclohexan geben die Reaktion nicht. Es ist möglich, daß die Färbung unseres Katalysats durch Verunreinigungen etwas gefälscht wurde. Benzol wurde im Katalysat durch die Komplexbildung mit Nickelcyanid nach HOFMAN und ARNOLDI[2]) nachgewiesen. Nachdem das vermischte Katalysat zum Reagens gegeben und geschüttelt worden war, bildete sich sofort ein weißer Niederschlag mit einem Stich ins Violette. Aus dem

[1]) FREY, F. E. und HUPPKE, W. T., Ind. Engng. Chem. **25** (1933) 54.

[2]) HOFMANN, K. A. und ARNOLDI, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 341.

Vergleich der Menge dieses Niederschlages mit den aus bekannten Benzolmengen bei gleichen Bedingungen entstandenen Niederschlägen kann man den Benzolgehalt im Katalysat auf etwa 1% schätzen, ohne auf besondere Genauigkeit zu. rechnen. Es läßt sich auf Grund dieser Befunde einsehen, daß die Bestimmung des Dehydrierungsgrades nach den Kurven der Brechungsindices in zuvor bereiteten Cyclohexan—Benzol-Gemischen nur einen Näherungswert geben. Die Abweichungen des aus der Refraktion bestimmten Dehydrierungsgrades von den auf Grund der entwickelten Wasserstoffmenge erhaltenen Werte lassen sich dadurch leicht erklären[1]. Es muß bemerkt werden, daß ein solches Auseinandergehen der Resultate bei LAZIER und VAUGHEN sehr oft vorkommt, aber von diesen Autoren außer acht gelassen wurde; in den Dehydrierungsprodukten nehmen sie die Anwesenheit nur von reinem Benzol an.

Sicherlich müssen Cyclohexen und Cyclohedien bei 410° bis 450° schnell umgesetzt werden, so daß man ihre Ansammlung in den Reaktionsprodukten nicht erwarten kann. Eine Reaktionsrichtung, die Dehydrierung zu Benzol, haben wir bereits besprochen. Eine andere mögliche Richtung ist die Polymerisation; wirklich waren alle unsere Katalysate gelblich gefärbt (was über den gewöhnlichen Metallkatalysatoren nicht beobachtet wird). Bei der Destillation blieben diese Beimengungen im Kolben zurück, was auf Verbindungen mit großem Molekulargewicht hindeutet; sie konnten sich durch Polymerisation von ungesättigten Verbindungen, unter denen Cyclohexen und Cyclohexadien sich befinden konnten, gebildet haben. Die Polymerisation mußte sich nicht auf dem Katalysator, sondern schon in der Vorlage vollzogen haben, denn über den Katalysator wurden nur Dämpfe geleitet, diese Produkte sind aber nicht flüchtig. Das Katalysat aus nicht sechsgliedrigen Kohlenwasserstoffen entfärbte Brom und Permanganatlösungen noch stärker als das Katalysat aus Cyclohexan.

Demnach werden die in den fünf Punkten von Abschn. 6 aufgezählten Forderungen der Theorie durch das Experiment bestätigt.

20. Wir fanden, daß außer Chromoxyd (und Zinkoxyd) auch Molybdänoxyd eine analoge positive dehydrierende Wirkung ausüben kann. Dieser Katalysator ist weniger aktiv und braucht deshalb für die Reaktion eine höhere Temperatur. Der Katalysator wurde von

[1]) Die Refraktionsindices n_D^{20} haben folgende Werte: Cyclohexan 1·4266, Cyclohexen 1·4451, Cyclohexadien 1·4741, Benzol 1·5010.

dem Gebrauch mit Wasserstoff bei 450° während 4·5 Stunden behandelt. Die Resultate der Dehydrierungsversuche sind in Tabelle 7 (die Anordnung des Materials ist aus den vorigen Tabellen bekannt) und Fig. 2 gegeben.

Tabelle 7. Dehydrierung des Cyclohexans an Molybdänoxyd.
$Q = 24000$ cal/Mol. $k_0 = 4·35 \cdot 10^7$; $Q/\log k_0 = 3·12 \cdot 10^3$.

Nr. des Versuchs	Temperatur °C	Mittlere Durchleitungsgeschwind. cm³/6′	Reaktionsgeschwind. (Gasentw.) *NTP* cm³/6′	Gasausbeute gef. %	Gasausbeute ber. %	n_D^{20} des Katalysats[1])	Dehydrierungsgrad aus n_D^{20} %
66	370·5	1·08	2·0	0·3	0·3	1·4280	0·2
65	408·5	1·09	9·1	1·4	0·9	1·4283	0·8
64	450·5	1·12	16·7	2·4	2·4	1·4299	4·1

Nach den Versuchen, bei denen jedesmal 6 bis 7 cm³ durchgeleitet wurden, bildete sich an den Wänden der Reaktionsröhre ein geringer Anflug. Der Katalysator wurde dunkelviolett. Die Aktivierungsenergie für Molybdänoxyd erwies sich etwas höher als für gefälltes Chromoxyd, nämlich $Q = 24000$ cal/Mol. Die Gerade der Aktivierungsenergie ist auf Fig. 6 gegeben (siehe Kurve V). Da nur wenig Gas entwickelt wurde, unterblieb seine Analyse.

21. Die Tatsache einer seitlichen Cyclohexananordnung, die wir auf Grund der oben besprochenen Beispiele für erwiesen ansehen, erlaubt es, auch andere Erscheinungen mit Hilfe dieser molekularen Anordnung zu erklären. Hierher gehören: die Dehydrierung von Cyclohexan über Titanoxyd (N. D. Zelinsky 1912[2])), die Bildung von Cyclopentadien aus Benzin über Pyrit (J. J. Michailenko[3])) und endlich die Dehydrierung von fünfgliedrigen Heterocyclen: von stickstoffhaltigen Verbindungen, wie Pyrrolidin, *N*-Methylpyrrolidin und anderem (Wibaut[4]), Zelinsky und Juriew[4])) und von schwefelhaltigem Thiophen (Jurjew und Borissow[5])). Hieraus folgt, daß der Ersatz eines Kohlenstoffatoms im Ring durch Stickstoff oder Schwefel die Stabilität des Moleküls gegen die Dehydrierungskatalyse

[1]) Ausgangscyclohexan n_D^{20} 1·4279. [2]) Zelinsky, N. D., J. Russ. Ges. [chem.] 48 (1915) 610. [3]) Michailenko, J. I., Ber. d. III. Mendelejew-Tagung 1920. Ber. wiss.-techn. Arb. in der Republ. **10** (russ.). [4]) Wibaut, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49** (1930) 1127. Wibaut und Overhof, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47** (1928) 735. Zelinsky, N. D. und Juriew, J. K., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2589. [5]) Im Druck.

herabsetzt. Die letztgenannten Reaktionen vollziehen sich auf Platin und Palladium. Auf der Oberfläche dieser und vielleicht auch einiger anderer Metalle, die gewöhnlich eine Sextettstellung fordern, kann sich unter besonderen Bedingungen eine seitliche Orientierung der Moleküle einstellen. So muß bei hoher Temperatur, wenn die Amplitude der Molekülschwankungen groß ist und die Zahl der möglichen Stellungen stark zunimmt, eine weniger symmetrische Dublettorientierung (Fig. 3) des Moleküls wahrscheinlicher sein, bei der es im Vergleich zu der mehr symmetrischen Stellung (Fig. 8 *c* der früheren Mitteilung[1])) bei niedrigerer Temperatur verschoben ist. Aber gerade die erste Stellung muß zur Dublettdehydrierung führen, während die zweite wegen der großen Abstände zwischen den Wasserstoff- und Katalysatoratomen wirkungslos bleibt, wie wir früher gezeigt haben[1]). Eine solche Reaktion vollzieht sich augenscheinlich bei höheren Temperaturen auch auf Metallen; sie wird dabei von anderen Reaktionen, hauptsächlich von Zersetzungen (III K_1 5, IV K_1 17), Disproportionierungen (III K_1 1) und Isomerisationen (IV K_1 6, IV K_1 18) begleitet. Höchstwahrscheinlich muß der von Wwedensky und Winnikowa[2]) mitgeteilte Fall einer Dehydrierung des Äthans über Palladium den gleichen Reaktionsmechanismus besitzen. Welche Atome des Chromoxyds die Anziehung bewirken und welche energetischen Bedingungen für das Zustandekommen einer Dublett- oder Sextettorientierung notwendig sind, muß durch weitere Untersuchungen entschieden werden. Bezüglich der ersten Frage können wir einstweilen bemerken, daß die anziehenden Zentren im Chromoxyd am ehesten durch die Chromionen repräsentiert werden, während im Falle von Platin und den aliphatischen Kohlenwasserstoffen diese Rolle von den benachbarten, nicht in einer oktaedrischen Ebene liegenden Platinatomen übernommen wird. Was die zweite Frage betrifft, so muß daran erinnert werden, daß nach den experimentellen Ergebnissen dieser Untersuchung die seitliche Stellung einen größeren Energieaufwand erfordert als die Sextettorientierung. Deshalb wird die letztere leichter zustande kommen, wenn nur die Konfigurationsverhältnisse es erlauben.

---

[1]) Balandin, A. A., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 289. [2]) Wwedensky, A. A. und Winnikowa, S. G., J. Gen. Chem. **4** (1934) 120 (russ.).

Über die Abschätzung des Gleichgewichtes von Austauschreaktionen mit Deuterium bei Beteiligung vielatomiger Moleküle.

Von

Karl Wirtz.

(Eingegangen am 25. 8. 36.)

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, Gleichgewichte von Austauschreaktionen mit den beiden Wasserstoffisotopen, an denen vielatomige Moleküle (z. B. Kohlenwasserstoffe) beteiligt sind, mit Hilfe der Statistik zu gewinnen. Es wird die Annahme gemacht, daß die Massen und Trägheitsmomente der vielatomigen Moleküle durch die Substitution eines Isotops praktisch ungeändert bleiben. Die Schwingungen, an denen Wasserstoff beteiligt ist, sind bei den in Frage kommenden Temperaturen noch nicht oder nur so wenig angeregt, daß ihre Temperaturanregung die Gleichgewichtskonstanten nicht beeinflußt. Es werden einige Bemerkungen über die Symmetriefaktoren solcher vielatomiger Moleküle, sowie über den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten, dem Verteilungsquotienten und dem Faktor der Symmetriezahlen einer Reaktion gemacht. Es zeigt sich, daß es bei genügender Kenntnis des Isotopeneffektes der Schwingungen der beteiligten Moleküle möglich ist, die Gleichgewichtskonstanten für Austauschreaktionen, wie z. B. zwischen Benzol und Salzsäure, Methylalkohol und Wasser usw. abzuschätzen (§ 8). Die Werte stimmen befriedigend mit den experimentell beobachteten überein.

§ 1. Bei allen Untersuchungen, bei denen das schwere Wasserstoffisotop als Indikator für das Verhalten des Wasserstoffes in einer Substanz dient, ist es von Interesse, über die Gleichgewichtsverteilung der beiden Isotope auf die in dem System vorhandenen wasserstoffhaltigen Moleküle orientiert zu sein. Aus diesem Grunde wurden in zahlreichen Arbeiten die Gleichgewichtskonstanten des Massenwirkungsgesetzes (M.W.G.) oder die „Verteilungsquotienten“[1]) von Deuterium und Wasserstoff für Austauschreaktionen zwischen den verschiedensten Molekülen experimentell und theoretisch bestimmt. Bisher sind jedoch nur in wenigen Fällen diese Konstanten mit einiger Sicherheit bekannt, nämlich in solchen, wo die einfache Bauweise der beteiligten Moleküle die experimentelle und rechnerische Untersuchung eines bestimmten Austauschvorganges gestattete. Eine

[1]) Zu seiner Definition vgl. z. B.: Wirtz, K., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 289.

solche Reaktion ist z. B. der Austausch zwischen H_2 und D_2 selbst[1]), oder die Reaktion $H_2 + HDO \rightleftarrows HD + H_2O$, deren Gleichgewicht experimentell und rechnerisch verschiedentlich bearbeitet wurde[2]). Schon bei der Austauschreaktion zwischen Ammoniak und schwerem Wasserstoff[3]) dagegen treten einige Schwierigkeiten auf bei der Bestimmung des Gleichgewichtszustandes, die auf der experimentellen Seite daher rühren, daß ein Ammoniakmolekül drei H-Atome enthält und man infolgedessen noch eine Austauschstufe mehr als bei H_2O zu unterscheiden hat; bei der statistischen Behandlung hängen sie damit zusammen, daß man die Energieterme mehratomiger Moleküle viel unvollständiger beherrscht, als bei zweiatomigen Molekülen. Jedoch läßt hier ebenso wie bei den einfachen Reaktionen die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung nichts zu wünschen übrig.

Diesen Reaktionen, die man auch dadurch charakterisieren kann, daß in der Konstitution der beteiligten Moleküle die Wasserstoffatome eine wesentliche Rolle bezüglich aller ihrer Eigenschaften, wie etwa des gesamten Schwingungsspektrums sowie ihrer Trägheitsmomente, Masse usw. (also Größen, die ihre chemischen Konstanten, und damit ihr Verhalten hinsichtlich Reaktionsgleichgewichten beeinflussen) spielen, stehen Austauschvorgänge mit vielatomigen Molekülen (z. B. organischen) gegenüber, die viele, unter Umständen verschieden gebundene Wasserstoffatome enthalten. Bei ihnen werden Masse und Trägheitsmomente zum Teil nur wenig oder fast gar nicht von den Wasserstoffatomen beeinflußt. Während sich dieses als sehr vereinfachend für die folgenden Überlegungen erweist, kennt man bei solchen Molekülen nur in wenigen Ausnahmefällen das Spektrum der Schwingungsenergieterme, dessen Kenntnis zur Bestimmung der Reaktionswärme notwendig ist. Hier wird eine gewisse Hilfe durch die Erfahrungstatsache[4]) geboten, daß bei organischen Molekülen gerade die Schwingungen, an denen Wasserstoff beteiligt ist, häufig auf bestimmte Gruppen lokalisiert bleiben, so daß man hoffen kann, einen Anhalt für die Energieänderung durch die Substitution aus dem Isotopeneffekt eben der betreffenden Schwingungen zu gewinnen.

---

[1]) Theoretische Bearbeitung: UREY, H. C. und RITTENBERG, D., J. chem. Physics **1** (1933) 137; experimentelle Untersuchung: FARKAS, A. und L., Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 467. [2]) BONHOEFFER, K. F. und RUMMEL, K. W., Naturwiss. **22** (1934) 45. FARKAS, A. und L., Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 1071. FÖRSTER, TH., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 1. [3]) Siehe Anm. 1, S. 121. [4]) Vgl. z. B.: KOHLRAUSCH, K. W. F., Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. Springer 1929.

Um die Gedanken zu präzisieren, wollen wir einige konkrete Vorgänge betrachten. Von besonderer Wichtigkeit für zahlreiche Versuche mit schwerem Wasser ist die Kenntnis des Austauschgleichgewichtes zwischen schwerem Wasser einerseits und den an einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen andererseits, z. B. zwischen Wasser und Aceton, Wasser und Benzol, — oder auch zwischen Wasser und den Wasserstoffatomen einer alkoholischen Hydroxylgruppe eines Zuckers oder Alkohols. Ein anderer Fall ist der unten zu besprechende Austausch zwischen Benzol und Salzsäure. Bei derartigen Austauschreaktionen bietet das vielatomige Molekül dem Austauschpartner in der Regel so viele „gleichberechtigte" Plätze, z. B. aliphatische Kohlenstoffbindungen, für den Austauschvorgang dar, daß es experimentell meist nicht oder nur schwer möglich ist, den Austausch an einem bestimmten Ort vorzunehmen. Dieses wird bei unseren Überlegungen deswegen nur wenig stören, weil wir eben wegen der Gleichberechtigung der Plätze erwarten können, daß bei der Substitution sie hinsichtlich der Energieänderung sich gleich verhalten, da ihr Beitrag zum Schwingungsspektrum überall derselbe, die Änderung von Masse und Trägheitsmomenten aber überall gleich gering ist. Wir werden sehen, daß die noch zu besprechenden experimentellen Ergebnisse diese Überlegungen bestätigen. Wir können hieraus schon jetzt schließen, daß man für den Austausch „gleichberechtigter" Wasserstoffatome verschiedener vielatomiger Moleküle untereinander den Verteilungsquotienten 1 zu erwarten hat. Die naheliegende Übertragung dieses Schlusses auf das Gleichgewicht zwischen alkoholischer Hydroxylgruppe und Wasser ist dagegen ungerechtfertigt, weil das Wassermolekül nicht als vielatomig im obigen Sinne angesehen werden kann.

Die Aufgabe, deren Lösung im folgenden versucht werden soll, ist die, die Gleichgewichtskonstanten bzw. Verteilungsquotienten für Austauschreaktionen wie

$$RC-H+HDO \rightleftarrows RC-D+H_2O$$

oder

$$RO-H+HDO \rightleftarrows RO-D+H_2O$$

(R bedeutet irgendeinen Molekülrest), oder ähnliche, sowie ihre Temperaturabhängigkeit mit Hilfe unserer Kenntnis der Schwingungsspektren organischer Moleküle, an denen Wasserstoff beteiligt ist, und aus den Vorstellungen über den Bau dieser Moleküle mittels der Statistik zu berechnen. Wir können uns dabei auf den Austausch eines viel-

atomigen Moleküls einerseits und eines mit wenigen Atomen wie Wasser andererseits beschränken, denn wenn alle Gleichgewichte in bezug auf Wasser bekannt sind, können die Beziehungen der Austauschpartner untereinander leicht hergestellt werden.

Es wird dabei im folgenden die Voraussetzung gemacht, daß die Formeln der Statistik auf die Reaktionen, die sich ja alle in Lösungen abspielen, wirklich noch mit einem guten Grade von Annäherung angewendet werden können. Dies hat die approximative Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für die Konzentrationsverteilung zwischen Gasraum und Flüssigkeit zur Voraussetzung. Aber auch bei beträchtlichen Abweichungen von diesem Gesetz werden annähernd richtige Resultate erhalten werden, wenn die Löslichkeitsunterschiede der schweren und leichten gasförmigen Verbindungen entweder klein sind oder sich kompensieren.

§ 2. Die Statistik liefert zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten einer Reaktion vom Typ

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

die Beziehung:

$$RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} = RT \ln K = -\Delta F = RT \ln \frac{\Sigma_C \cdot \Sigma_D}{\Sigma_A \cdot \Sigma_B} \tag{1}$$

(ΔF = Differenz der freien Energien $= F_C + F_D - F_A - F_B$; Σ_i die Zustandssummen; K die Gleichgewichtskonstante des M.W.G.)

Ziehen wir aus den Zustandssummen die Glieder der bei allen Versuchen als vollerregt zu betrachtenden Translation heraus, sowie die Nullpunktsenergien der Schwingungen, so wird:

$$\ln K = -\frac{\Delta E^0}{RT} + \frac{3}{2} \ln \frac{M_C \cdot M_D}{M_A \cdot M_B} + \ln \frac{\Sigma'_C \Sigma'_D}{\Sigma'_A \Sigma'_B},$$

wo die M_i die Massen der beteiligten Moleküle sind. Bei den Austauschreaktionen mit zweiatomigen Molekülen wird nun weiter angenommen, daß bei normalen Temperaturen, etwa bei Zimmertemperatur, die Rotation der Moleküle als voll, die Schwingungen dagegen als unangeregt betrachtet werden können[1]). Ersteres ist immer richtig, letzteres dagegen nur bei leichten zweiatomigen Molekülen der Fall. Fast alle mehratomigen Moleküle zeigen bei Zimmertemperatur einen Anstieg der spezifischen Wärme über den klassischen Wert 5·96 hinaus, ein Zeichen dafür, daß außer Translation und

[1]) Vgl. z. B. die Überlegungen bei HCl: Wirtz, K., Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 309.

Rotation noch innere Freiheitsgrade angeregt sind. Sofern es sich dabei um Schwingungen handelt, kann man annehmen, daß es im wesentlichen solche sind, bei denen Wasserstoffatome nicht oder nur wenig beteiligt sind, denn die Valenzfrequenzen der Wasserstoffatome in einem Molekül liegen erfahrungsgemäß so hoch ($>2000\,\mathrm{cm}^{-1}$), daß ihre Anregung zwischen 0° C und 100° C sicher vernachlässigt werden kann. Dasselbe gilt auch für die Deformationsfrequenzen der Wasserstoffatome, wie z. B. für das Wassermolekül schon abgeschätzt wurde[1]). Schwingungen aber, an denen Wasserstoff nur mittelbar beteiligt ist und die nur sehr niedrige Frequenzen haben, wie z. B. Valenz- oder Kopplungsschwingungen der ganzen Hydroxylgruppe in Methylalkohol[2]), können erheblich angeregt sein. Sie werden jedoch bei unseren Betrachtungen nicht ins Gewicht fallen, weil hier die Isotopeneffekte durch Substitution eines D-Atomes so klein sind, daß ihr Beitrag zum Quotienten der Zustandssummen in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Auf Fehler, die dadurch gemacht werden, werden wir gelegentlich noch zurückkommen[3]). Zunächst sollen auch die vielatomigen Moleküle bezüglich des in ihnen vorhandenen Wasserstoffes so behandelt werden, als ob Translation und Rotation voll, die Schwingungen dagegen noch gar nicht angeregt seien. Eine besondere Stellung nehmen freie oder nahezu freie innere Drehbarkeiten ein, an denen Wasserstoff beteiligt ist. Solche Fälle werden wir unten kennenlernen. Unter diesen Annahmen erhalten wir:

$$\ln K = -\frac{\Delta E^0}{RT} + \frac{3}{2}\ln\frac{M_C \cdot M_D}{M_A \cdot M_B} + \ln\frac{I_C \cdot I_D}{I_A \cdot I_B} + \ln\frac{1/\sigma_C \cdot 1/\sigma_D}{1/\sigma_A \cdot 1/\sigma_B}. \qquad (2)$$

Hierin bedeutet, wie gesagt, ΔE^0 die Differenz der Schwingungsnullpunktsenergien der beteiligten Moleküle:

$$\Delta E^0 = E^0_C + E^0_D - E^0_A - E^0_B. \qquad (3)$$

Die Nullpunktsenergie hat den Wert $h\nu/2$, solange die Schwingung harmonisch ist. Die Anharmonizität beeinflußt diesen Wert gewöhnlich noch um einige Prozent (bei HCl etwa 2%)[4]). Vollständige Bandenformeln, aus denen man die Anharmonizitäten entnehmen könnte, sind nur bei den zweiatomigen und bei einigen wenigen dreiatomigen Molekülen bekannt. Wir werden deswegen prinzipiell bei allen unseren Rechnungen die Anharmonizitäten nicht bei der Be-

---

[1]) FÖRSTER, TH., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 1. [2]) Vgl. z. B.: BARTHOLOMÉ, E. und SACHSSE, H., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 40. [3]) Vgl. Anm. 2, S. **138**. [4]) WIRTZ, K., Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 309.

stimmung der Nullpunktsenergien berücksichtigen, auch bei solchen Molekülen (z. B. H_2O) nicht, bei denen sie bekannt sind, sondern mit $h\nu/2$ rechnen, wo ν die beobachtete Frequenz ist. Man kann hoffen, daß dadurch die Fehler, die bei der Bestimmung der einzelnen Werte E_A^0 ... gemacht werden, sich wenigstens teilweise bei der Differenzbildung eliminieren. Daß dieser Vorgang brauchbare Resultate liefert, zeigte sich schon bei der Bestimmung der Austauschgleichgewichte zwischen Deuterium und Ammoniak, wo die ohne Berücksichtigung der Anharmonizitäten berechneten Nullpunktsenergien Konstanten lieferten, die gut mit dem Experiment übereinstimmten[1]).

I_A ... I_D sind die Trägheitsmomente der beteiligten Moleküle. Sie sind für große Moleküle unbekannt. Wie schon in § 1 erwähnt wurde, dürften jedoch bei den meisten Molekülen, die aus vielen Atomen bestehen, die Trägheitsmomente durch die Substitution eines D-Atoms an Stelle von H praktisch ungeändert bleiben, d. h. ihr Quotient ist $= 1$ und kann in der obigen Formel weggelassen werden. Eine entsprechende Überlegung gilt auch für das Verhältnis der Massen der schweren Moleküle. Bei einem Austauschversuch also zwischen einem vielatomigen Molekül und Wasser beispielsweise wird der Zahlenfaktor, der von den Massen und Trägheitsmomenten herrührt, praktisch nur durch die Verschiedenheiten des leichten und schweren Wassermoleküls bestimmt.

§ 3. Besondere Aufmerksamkeit erfordert das Glied mit den Symmetriezahlen der beteiligten Moleküle[2]):

$$s = \frac{1/\sigma_C \cdot 1/\sigma_D}{1/\sigma_A \cdot 1/\sigma_B}, \tag{4}$$

das häufig einen bedeutenden Zahlenfaktor zu der Gleichgewichtskonstanten liefert. Er ist, wie im folgenden noch öfter hervorgehoben wird, gleich der Konstanten K_{st}[3]) des M.W.G., die man erhält, wenn man eine nur durch den Zufall geregelte, durch Energieunterschiede unbeeinflußte Verteilung der austauschenden Atome auf die Partner annimmt. σ bedeutet die Zahl der Drehorientierungen[4]), — die Ord-

[1]) Wirtz, K., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 289. [2]) Vgl. hierzu: Ehrenfest, P. und Trkal, V., Ann. Physik **65** (1921) 609 und Schottky, W., Thermodynamik, S. 260. [3]) Der Index „st" rührt daher, daß diese Konstante gelegentlich „statistischer Faktor" genannt wird. [4]) Alle Beiträge zu den Symmetriezahlen, die vom Kernspin usw. herrühren, heben sich bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten heraus und können unberücksichtigt bleiben. Es läßt sich zeigen, daß nur die Rotationssymmetrie berücksichtigt werden muß (vgl. z. B.: Ludloff, H., Z. Physik **57** (1929) 227).

nung seiner Gruppe im Raum in der Sprache der Gruppentheorie — die ein Molekül, das mehrere gleichartige Atome enthält, in eine identische Lage überführen. Bei Molekülen wie Wasserstoff ist sie ohne weiteres angebbar. Bei vielatomigen Molekülen werden Aussagen über die Molekülsymmetrie infolge unserer mangelhaften Kenntnisse seiner Struktur oft unmöglich. Lediglich die Zahl der „gleichberechtigten" Plätze in dem oben gebrauchten Sinn kann in solchen Fällen mit Sicherheit angegeben werden. Sie hat mit der Symmetriezahl des Moleküls nichts zu tun. So ist z. B. die Symmetriezahl des Methans gleich 12, die Zahl der H-Atome an gleichberechtigten Plätzen 4. Es läßt sich jedoch zeigen, daß der Quotient s aller Symmetriezahlen sich in allen Fällen angeben läßt, wenn man nur die Zahl der bezüglich der betrachteten Austauschreaktion gleichberechtigten Plätze der beteiligten Moleküle kennt, vorausgesetzt, daß man sich für Isomeriefälle nicht interessiert.

Denkt man sich den Gleichgewichtszustand nur durch die wahrscheinlichste, vom Zufall geregelte Verteilung der austauschenden Atome gegeben, so wird die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Moleküls um so größer sein, je größer die Zahl der gleichberechtigten Plätze ist, die es besitzt. Der Quotient dieser Wahrscheinlichkeiten w_i (das ist die Gleichgewichtskonstante K_{st} der Reaktion in der „Zufallsstatistik")

$$\frac{w_C \cdot w_D}{w_A \cdot w_B} = K_{st} \tag{5}$$

hat denselben Wert wie der Quotient s der Symmetriezahlen. Wir können ihn angeben, auch wenn wir über die Symmetrie des Moleküls nichts wissen.

Als Beispiel betrachten wir den (bisher nicht bis zum Gleichgewicht verfolgten) Austausch zwischen Benzol und Wasser:

$$C_6H_6 + HDO \rightleftarrows C_6H_5D + H_2O$$

$$\frac{[C_6H_5D][H_2O]}{[C_6H_6][HDO]} = K_{st} = \frac{1/\sigma_C \cdot 1/\sigma_D}{1/\sigma_A \cdot 1/\sigma_B} = s,$$

dessen $K_{st} = s$ wir bestimmen wollen. Wir nehmen an, daß das Benzolmolekül eben ist und sechs gleichberechtigte CH-Gruppen hat. Dann ist seine Symmetriezahl offenbar $\sigma_A = 12$, denn es besitzt eine sechszählige Symmetrieachse senkrecht zur Molekülebene und noch sechs zweizählige Symmetrieachsen in der Molekülebene. Durch Substitution eines D-Atoms wird diese Symmetrie fast völlig aufgehoben. Es ist nur noch eine zweizählige Symmetrieachse in der Ebene vor-

handen, nämlich die durch den substituierten Kohlenstoff. Es ist also $\sigma_C = 2$. Für H_2O ist offenbar ebenfalls $\sigma_D = 2$; für HDO $\sigma_B = 1$. Der Quotient (s) wird also

$$\frac{(1/2)\cdot(1/2)}{(1/12)\cdot 1} = 3 = K_{st}.$$

Die Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen führen zum selben Wert. Stellt man sich die H- und D-Atome als schwarze und weiße Kugeln vor, die in gleicher Anzahl[1]) in einem Gefäß liegen, dann ist die Chance, bei einem Griff eine schwarze oder eine weiße Kugel herauszuziehen, jeweils gleich 1/2, die Chance, sechs Kugeln derselben Farbe hintereinander zu ziehen, offenbar $(1/2)^6$. Es ist also w_A gleich 1/64, — es gibt nur eine Realisierungsmöglichkeit. Fünf weiße und eine schwarze Kugel können jedoch in sechs verschiedenen Reihenfolgen — Realisierungsmöglichkeiten — gezogen werden. w_C ist also gleich 6/64. Ebenso ergibt sich $w_D = 1/4$, $w_B = 2/4$. Der Quotient dieser vier Wahrscheinlichkeiten ist ebenfalls gleich 3.

$$\frac{(6/64)\cdot(1/4)}{(1/64)\cdot(2/4)} = 3.$$

Die Nenner der Wahrscheinlichkeiten heben sich weg, und die Realisierungsmöglichkeiten[2]) liefern den Wert des Quotienten.

Ferner wollen wir den Austausch des zweiten D-Atoms im Benzol betrachten, wobei es gleichgültig sei, in welcher Stellung (Ortho-, Meta- oder Parastellung) die Substitution erfolgt.

$$\frac{[C_6H_4D_2][H_2O]}{[D_6H_5D][HDO]} = K_{st} = \frac{w_C\cdot w_D}{w_A\cdot w_B} = s.$$

Zuerst sei die Wahrscheinlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Es ist offenbar unter denselben Voraussetzungen wie oben die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten von $C_6H_4D_2$ gleich 15. Von den übrigen Molekülen dieser Reaktion kennen wir sie schon. Es ist danach:

$$\frac{w_C\cdot w_D}{w_A\cdot w_B} = \frac{(15/64)\cdot(1/4)}{(6/64)\cdot(2/4)} = 1^1/_4.$$

Für die Symmetriezahlen ist es nicht gleichgültig, wie das zweite D-Atom substituiert wird. Bringt man es in Ortho- oder Metastellung unter, so bleibt die Symmetrie gleich 2. Bringt man es in Parastellung unter, so erhöht sie sich auf 4, denn es sind drei zwei-

---

[1]) Nimmt man an, daß ungleiche Anzahlen von Kugeln vorhanden sind, so muß jeder Griff noch mit einem Gewichtsfaktor versehen werden. Das obige Ergebnis wird dadurch nicht geändert, wie man sich leicht überlegt. [2]) Hier gleich den „Lokalisierungsmöglichkeiten“, was nicht immer der Fall ist, wie man am nächsten Beispiel sieht. Man findet diese Feststellung gelegentlich irrtümlich in der Literatur.

zählige Achsen vorhanden. Wenn wir uns nur für die Konzentration aller disubstituierten Produkte bzw. ihre Konstante K_{st} interessieren, müssen wir die Einzelwerte addieren. Diese lauten mit den schon bekannten übrigen Symmetriezahlen:

$$\frac{[C_6H_4D_2]_o[H_2O]}{[C_6H_5D][HDO]} = K_{\text{ortho}} = \frac{1/_2 \cdot 1/_2}{1/_2 \cdot 1} = 1/_2,$$

$$\frac{[C_6H_4D_2]_m[H_2O]}{[C_6H_5D][HDO]} = K_{\text{meta}} = \frac{1/_2 \cdot 1/_2}{1/_2 \cdot 1} = 1/_2,$$

$$\frac{[C_6H_4D_2]_p[H_2O]}{[C_6H_5D][HDO]} = K_{\text{para}} = \frac{1/_4 \cdot 1/_2}{1/_2 \cdot 1} = 1/_4.$$

Hieraus erhält man

$$[C_6H_4D_2]_o = 1/_2 \cdot \frac{[C_6H_5D][HDO]}{[H_2O]},$$

$$[C_6H_4D_2]_m = 1/_2 \cdot \frac{[C_6H_5D][HDO]}{[H_2O]},$$

$$[C_6H_4D_2]_p = 1/_4 \cdot \frac{[C_6H_5D][HDO]}{[H_2O]}.$$

Dies gibt addiert:

$$[C_6H_4D_2] = 1^1/_4 \cdot \frac{[C_6H_5D][HDO]}{[H_2O]}.$$

Man sieht, daß auf diese Weise noch Gleichgewichte behandelt werden können, bei denen die Symmetriezahl deswegen praktisch unbrauchbar wird, weil viele Isomere möglich sind, die geometrisch alle verschieden sind, und jeweils eine eigene Symmetriezahl erfordern (die also immer nur die Konstante für ein einzelnes Isomeres liefert), die sich aber sonst nicht voneinander unterscheiden und womöglich auch experimentell nicht unterscheidbar sind, sobald man zu komplizierteren Molekülen als Benzol übergeht[1]).

§ 4. Der Zusammenhang zwischen wirklicher Gleichgewichtskonstanten K einer Reaktion, dem Verteilungsquotienten V

$$V = \frac{D/H \text{ im Austauschpartner I}}{D/H \text{ im Austauschpartner II}}$$

und der Konstanten K_{st}, dem Quotienten der Symmetriezahlen bzw. Wahrscheinlichkeiten, wird, wie man nun leicht einsieht, durch folgende Beziehung geliefert:

$$V = \frac{1}{K_{st}} \cdot K. \tag{6}$$

[1]) Aus § 3 geht hervor, daß die Ausdrucksweise unrichtig ist (vgl. KLIT, A. und LANGSETH, A., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 65), daß alle Austauschstufen des Benzols mit Salzsäure „dieselben Gleichgewichtskonstanten" K besitzen. Die Konstanten K unterscheiden sich wegen der Symmetriezahlen alle voneinander. Diese Aussage gilt vielmehr für die Verteilungsquotienten (vgl. § 4).

Man sieht, daß für $K = K_{st}$ der Verteilungsquotient V gleich 1 wird. Die Abweichung des K von K_{st} ist das Maß für die Anreicherung der ausgetauschten Atomsorten in den verschiedenen Molekülen. Besitzen alle beteiligten Moleküle nur je einen Platz für den Austausch, so wird $K_{st} = 1$ und $V = K$.

Das Ergebnis unserer bisherigen Überlegungen sei kurz zusammengefaßt: Die Beziehung (1) kann so gebraucht werden, als ob auch bei vielatomigen Molekülen Translation und Rotation voll erregt seien, die Schwingung jedoch gar nicht. Unterschiede in den Trägheitsmomenten und den Massen der schweren Moleküle können vernachlässigt werden, wenn es sich um den Austausch von Isotopen handelt. Die Nullpunktsenergie der Schwingung soll gleich $h\nu/2$ gesetzt werden. Der Beitrag der Symmetriezahlen kann bei komplizierten Molekülen nach Überlegungen des § 3 gewonnen werden.

Diese Ergebnisse sollen nun auf einige experimentell untersuchte Fälle angewendet werden.

§ 5. Das Austauschgleichgewicht Benzol-Salzsäure. Der Austausch von D-Atomen zwischen Benzol und schwerer Salzsäure ist von Klit und Langseth[1]) untersucht worden. Sie finden für den Verteilungsquotienten

$$V = \frac{D/H \text{ im Benzol}}{D/H \text{ in Salzsäure}}$$

den Wert $V = 1{\cdot}6 \pm 0{\cdot}1$ bei Zimmertemperatur, d. h. eine starke Anreicherung des Deuteriums beim Benzol. Wir wollen einen speziellen Austausch ins Auge fassen, z. B. den folgenden:

$$C_6H_5D + DCl \rightleftarrows C_6H_4D_2 + HCl$$

$$\frac{[C_6H_4D_2][HCl]}{[C_6H_5D][DCl]} = K.$$

Nach § 3 ist $K_{st} = 2{\cdot}5$. Mit dem experimentellen $V = 1{\cdot}6$ gibt dies für die Konstante K etwa den Wert 4. Es soll versucht werden, dieses K mit Hilfe der Formel (1) zu gewinnen. Nach § 2 setzen wir den Quotienten der Massen und der Trägheitsmomente von Mono- und Dideuteriobenzol $= 1$. Der Quotient der Symmetriezahlen ist wie gesagt gleich $2{\cdot}5$. Gleichung (1) wird also

$$K = \left(\frac{M_{HCl}}{M_{DCl}}\right)^{3/2} \cdot \frac{I_{HCl}}{I_{DCl}} \cdot 2{\cdot}5 \cdot e^{-\Delta E^0/RT}.$$

Die beiden ersten Faktoren enthalten nur bekannte Größen. (Der

1) Klit, A. und Langseth, A., loc. cit.

Quotient I_{HCl}/I_{DCl} ist einfach gleich dem Quotienten der reduzierten Massen von HCl und DCl.) Sie liefern zusammen den Faktor 0·495. Es fehlt noch die Kenntnis von:

$$\Delta E^0 = \underbrace{E^0_{C_6H_4D_2} - E^0_{C_6H_5D}}_{\Delta E^0_{\text{Benzol}}} + \underbrace{E^0_{HCl} - E^0_{DCl}}_{\Delta E^0_{\text{Salzsäure}}}$$

Das Schwingungsspektrum des Benzols ist durch die Arbeit von KOHLRAUSCH[1]) als geklärt zu betrachten. Er behandelt das C_6H_6-Molekül im Anschluß an die WILSONsche[2]) Theorie des ebenen hexagonalen Valenzkraftmodells. Es zeigt sich, daß die Spektren von C_6H_6 und C_6D_6 gleich gut durch das Modell wiedergegeben werden und daß die beiden Moleküle praktisch identische Kraftkonstanten besitzen. Wir werden nur mit den für C_6H_6 angegebenen Konstanten rechnen. Es sind die folgenden:

Valenzfederkraft der $C-C$-Bindung: $F = 7·65 \cdot 10^{-5}$ Dyn/cm.

Valenzfederkraft der $C-H$-, bzw. $C-D$-Bindung: $f = 5·02 \cdot 10^{-5}$ Dyn/cm.

Valenzwinkelkraft bei Deformation der $C-C$-Bindung in der Molekülebene: $D = 0·642 \cdot 10^{-5}$ Dyn/cm.

Valenzwinkelkraft bei Deformation der $C-H$- bzw. $C-D$-Bindung in der Molekülebene: $d = 0·773 \cdot 10^{-5}$ Dyn/cm.

Valenzwinkelkraft bei Deformation der $C-C$-Bindung senkrecht zur Molekülebene: G bisher nicht bekannt.

Valenzwinkelkraft bei Deformation der $C-H$- bzw. $C-D$-Bindung senkrecht zur Molekülebene: $g = 0·336 \cdot 10^{-5}$ Dyn/cm.

Was die Frequenzen im einzelnen anlangt, so sieht man[3]), daß die Schwingungen im wesentlichen auf den einzelnen Bindungen „lokalisiert"[4]) sind, nur wenig untereinander gekoppelt sind. Die uns am meisten interessierende Frequenz ν_{CH} liegt bei 3050 cm^{-1} und hat einen Isotopeneffekt von etwa 750 bis 800 cm^{-1}. Die Deformationsschwingungen δ_{CH} und γ_{CH} liegen in der Gegend von 1100 cm^{-1} bzw. 800 cm^{-1} und haben Isotopeneffekte von etwa 200 cm^{-1}. Die übrigen Frequenzen zeigen nur kleine Isotopenverschiebungen. Wir nehmen danach an, daß bei Substitution e i n e s D-Atoms an Stelle eines H ohne erheblichen Fehler so gerechnet werden kann, als ob

[1]) KOHLRAUSCH, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 305. [2]) WILSON, E. B., Physic. Rev. **45** (1934) 706. [3]) KOHLRAUSCH, K. W. F., loc. cit., Tabelle 2, S. 311. [4]) Auf die Unkorrektheit einer solchen Formulierung sei hingewiesen. Vgl. hierzu: BARTHOLOMÉ, E. und TELLER, E., Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 366.

nur die Schwingungen, an denen das substituierte Wasserstoffatom unmittelbar beteiligt ist, Isotopieeffekte entsprechend den veränderten Massen erleiden. Diese Isotopieeffekte sollen mit Hilfe der Kraftkonstante berechnet werden nach der Formel

$$\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$$

worin k die jeweilige Kraftkonstante, μ die jeweilige reduzierte Masse bedeuten. Dies ergibt folgende Isotopeneffekte für die Schwingungen, an denen H direkt beteiligt ist:

$$\nu_{CH}: \; 800 \text{ cm}^{-1}$$
$$\delta_{CH}: \; 250 \text{ cm}^{-1}$$
$$\gamma_{CH}: \; 205 \text{ cm}^{-1}.$$

Diese Werte stimmen gut mit den experimentell beobachteten überein. Die Isotopeneffekte, die von der $C-C$-Bindung herrühren, sind wesentlich kleiner. Man kann aus den für C_6D_6 beobachteten Frequenzen abschätzen, daß sie bei Substitution eines D-Atoms wahrscheinlich weniger als 8% der Summe der obigen Verschiebungen ausmachen, wobei angenommen ist, daß die bisher nicht beobachtete Frequenz γ_{CC} höchstens einen Isotopeneffekt von 25 cm^{-1} im C_6D_6 besitzt, entsprechend ihrer Kraftkonstanten. Wir wollen den Isotopeneffekt der Valenz- und Deformationsschwingungen auf der $C-C$-Bindung mit insgesamt 70 cm^{-1} berücksichtigen. Auch ein erheblicher Fehler in dieser Zahl wird den Endwert der Gleichgewichtskonstanten nicht allzusehr beeinflussen.

Danach erhält man als Isotopeneffekt durch Substitution eines D-Atoms an Stelle von H im Benzol insgesamt 1325 cm^{-1}.

Dies ergibt mit $h\nu/2$ multipliziert und in cal umgerechnet mit dem richtigen Vorzeichen:

$$\Delta E^0_{\text{Benzol}} = -1886 \text{ cal.}$$

Die Grundschwingungen für HCl[1]) und DCl[2]) sind aus dem Ultrarot bekannt. Sie liegen bei 2890 bzw. 2090 cm^{-1}. Die Isotopenverschiebung ist also 800 cm^{-1}. Dies entspricht der Nullpunktsenergiedifferenz:

$$\Delta E^0_{HCl} = 1136 \text{ cal}^{3)}.$$

Damit wird die Reaktionswärme unserer Reaktion beim absoluten Nullpunkt:

$$\Delta E^0 = -750 \text{ cal.}$$

[1]) SCHAEFER, CL. und MATOSSI, F., Das ultrarote Spektrum. 1930. S. 188. [2]) HARDY, J. D., BARKER, E. F. und DENNISON, D. M., Physic. Rev. **42** (1932) 279. [3]) Der unter Berücksichtigung der Anharmonizitäten streng berechnete Wert beträgt 1185 cal. Der Fehler beträgt also nur etwa 4·5% (vgl. S. 126).

Und K wird damit: $$K = 0.495 \cdot 2.5 \cdot e^{750/RT}.$$
Dies ergibt für Zimmertemperatur $T = 298^\circ\ K$:
$$K = 4.32; \quad V = K/2.5 = 1.7_3.$$
Die experimentellen Werte waren:
$$K = 4; \quad V = 1.6.$$

Die Übereinstimmung ist besser, als man nach der Rohheit der Rechnung hätte erwarten dürfen. Experiment und Rechnung sagen übereinstimmend aus, daß das Deuterium beim Benzol erheblich angereichert ist. Wegen der großen Reaktionswärme beim absoluten Nullpunkt von -750 cal ist das Gleichgewicht stark temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur nimmt die Anreicherung beim Benzol ab, V wird kleiner.

§ 6. Das Austauschgleichgewicht Aceton-Wasser. Das Gleichgewicht des Austausches von D-Atomen zwischen Aceton und Wasser ist von KLAR[1]) sowie von HALFORD, ANDERSON, BATES und SWISHER[2]) untersucht worden. In beiden Arbeiten wird eine Anreicherung des Deuteriums beim Wasser gefunden. In der zweiten Arbeit wird die Konstante der Reaktion:
$$CH_3COCH_3 + HDO \rightleftarrows CH_3COCH_2D + H_2O$$
$$\frac{[CH_3COCH_2D][H_2O]}{[CH_3COCH_3][HDO]} = K$$
bei 80° C zu $K = 2.1$ angegeben, während KLAR als „Verteilungsquotient" V bei Zimmertemperatur den Wert 0.87 angibt, was einer Konstanten für den Austausch des ersten D-Atoms von etwa 2.6 entspricht. Die Versuche von HALFORD, BATES und Mitarbeitern zeigen, daß für die nächsten Austauschstufen die Konstanten größer als 2.1 sind. Ferner kann man aus den Versuchen entnehmen, daß bei sinkender Temperatur die Gleichgewichtskonstante etwas größer wird, woraus auf eine kleine negative Reaktionswärme geschlossen werden kann.

Bei der Anwendung der Formel (1) auf die obige Reaktion kann zunächst wieder die Änderung der Masse und Hauptträgheitsmomente des Acetons durch die Substitution eines D-Atoms vernachlässigt werden. Der Quotient der Symmetriezahlen hat nach § 3 den Wert 3. Den Quotienten der Trägheitsmomente von H_2O und

[1]) KLAR, R., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 335. [2]) HALFORD, J. O., ANDERSON, L. C., BATES, J. R. und SWISHER, R. D., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1663.

HDO entnehmen wir der Arbeit von FÖRSTER[1]); er hat den Wert 1/1·7. Damit erhält man für *K*:

$$K = \left(\frac{18}{19}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{1{\cdot}7} \cdot 3\, e^{-\Delta E^0/RT} = 1{\cdot}63 \cdot e^{-\Delta E^0/RT}.$$

Hierbei ist

$$\Delta E^0 = \underbrace{E^0_{CH_3COCH_2D} - E^0_{CH_3COCH_3}}_{\Delta E^0_{\text{Aceton}}} + \underbrace{E^0_{H_2O} - E^0_{HDO}}_{\Delta E^0_{\text{Wasser}}}$$

Wir müssen wieder die Spektra der einzelnen Substanzen betrachten, um die Isotopeneffekte der Schwingungen zu erhalten, die mit $h\nu/2$ multipliziert die Nullpunktenergieunterschiede liefern.

Die RAMAN-Spektren des „leichten" und des vollständig „schweren" Acetons sind kürzlich von ENGLER[2]) untersucht worden. Das Spektrum des monosubstituierten Acetons (CH_3COCH_2D) ist nicht bekannt. Eine vollständige Analyse des Acetonspektrums liegt bisher nicht vor. Es ist daher nicht möglich, mehr als eine sehr rohe Abschätzung der Größenordnung der wahrscheinlichen Isotopeneffekte bei der Monosubstitution zu geben. Hierzu können noch die Beobachtungen am Monodeuteriomethan[3]) und am Monodeuterioäthan[4]) Fingerzeige geben.

Man kann zunächst überlegen, daß in einer an ein *C* gebundenen Methylgruppe durch Substitution eines *D*-Atoms im wesentlichen eine Valenzschwingung, nämlich die des substituierten *D*, und zwei Deformationsschwingungen starke Isotopeneffekte erleiden werden. Das Spektrum von CD_3COCD_3 zeigt, daß mit Ausnahme der der $C-O$-Bindung zuzuschreibenden Valenzschwingung auch alle übrigen Frequenzen Verschiebungen erleiden. In der CH_2D-Gruppe selbst werden die übrigen Frequenzen Kopplungsverschiebungen erfahren, deren Betrag nicht bekannt ist, von denen man aber hoffen kann, daß sie sich wenigstens teilweise bei der Differenzbildung herausheben. Für die Verschiebung der $C-H$-Valenzschwingung wollen wir mit dem Wert 810 cm^{-1} rechnen, der sowohl beim Methan als auch beim Aceton beobachtet wurde. Für die Verschiebung der Deformationsschwingungen erhält man einen Aufschluß aus dem Spektrum des Monodeuterioäthans in der genannten Arbeit von BARTHOLOMÉ und SACHSSE. Dort zeigt die Deformationsfrequenz bei 1495 cm^{-1} eine

[1]) FÖRSTER, TH., loc. cit. [2]) ENGLER, W., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 471. [3]) GINSBERG, N. und BARKER, E. F., J. chem. Physics **3** (1935) 668. Vgl. auch die Angaben bei BARTHOLOMÉ, E., Z. Elektrochem. **42** (1936) 358. [4]) BARTHOLOMÉ, E. und SACHSSE, H., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 40.

Verschiebung von 155 cm^{-1} [1]). Die Verschiebung der zweiten Deformationsschwingung wurde von den Autoren nicht beobachtet; sie dürfte von etwa derselben Größe sein, vielleicht etwas größer. Aus dem Spektrum des Acetons und des CH_3D wird ebenfalls dieser Betrag nahegelegt [2]). Wir wollen die Verschiebung mit rund 200 cm^{-1} annehmen. Die Isotopeneffekte, die wir für die Knickschwingungen der beiden Methylgruppen gegeneinander sowie für die $C-CH_3$-Valenzschwingungen erwarten müssen, werden für das Monosubstitutionsprodukt klein sein, so daß wir sie unberücksichtigt lassen wollen. Insgesamt soll also ein Isotopeneffekt von 1165 cm^{-1} berücksichtigt werden, ein Wert, der wahrscheinlich in Wirklichkeit etwas größer ist und bei dem ein bedeutender Fehler durchaus möglich ist. Er entspricht einem Energieunterschied von 1656 cal bei 0° K.

Wir müssen noch berücksichtigen, daß die Methylgruppen wahrscheinlich freie, oder nahezu freie Drehbarkeit um die $C-C$-Bindung besitzen, wie es von Eucken und Parts [3]) für die Methylgruppen des Äthans nachgewiesen wurde. Teller und Weigert [4]) haben die spezifische Wärme eines solchen „gehemmten eindimensionalen Rotators" berechnet. Es zeigt sich, daß ihr Verlauf beim Äthan von dem eines völlig freien Rotators nur wenig verschieden ist. Wir wollen diese Rotation deswegen hier als völlig frei behandeln. Die Substitution eines D-Atoms beeinflußt dann die Gleichgewichtskonstante im Sinne der Formel (1) im Verhältnis der Trägheitsmomente von CH_3 und CH_2D [5]), d. h. im Verhältnis der reduzierten Massen. Dieses ist

$$\frac{\mu_{\text{schwer}}}{\mu_{\text{leicht}}} = \frac{6}{5}.$$

Zur Bestimmung von $\Delta E^0_{\text{Wasser}}$ müssen wir die Eigenfrequenzen von H_2O und HDO kennen. Sie sind nach H. Sponer [6])

für H_2O:	3600 cm^{-1}	für HDO:	3720 cm^{-1}
	3756 cm^{-1}		2810 cm^{-1}
	1595 cm^{-1}		1380 cm^{-1}.

---

1) Wir halten die Zuordnung der Bande 1340 zu 1495 für wahrscheinlich richtiger als die Zuordnung zu 1465 (vgl. Bartholomé und Sachsse, loc. cit., S. 52). 2) Vgl. auch die Ergebnisse an schwerer Essigsäure CD_3COOD von Engler, W., loc. cit. 3) Eucken, A. und Parts, A., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 184. 4) Teller, E. und Weigert, K., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (1933) 218. 5) Hierbei müßte in einer strengen Rechnung noch berücksichtigt werden, daß der Valenzwinkel am Kohlenstoff nicht starr ist, was bei einer nicht gleichmäßig substituierten Methylgruppe wie CH_2D zu besonderen Störungen Anlaß geben kann. Diesen Hinweis verdanke ich Herrn Dr. Förster. 6) Sponer, H., Molekülspektren I. S. 78 und 144.

Die Differenz der Frequenzsummen ist 1041 cm^{-1}. Damit erhalten wir insgesamt $\Delta E^0 = -176$ cal, tatsächlich eine kleine negative Reaktionswärme. Nach den obigen Überlegungen scheint es nicht wahrscheinlich, daß die Fehler in der Abschätzung von ΔE^0 so groß sind, daß das Vorzeichen von ΔE^0 und damit die Richtung der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes durch die Korrektur der Fehler geändert wird.

Es wird:

$$K = 1{\cdot}63 \cdot 6/5 \cdot e^{176/RT}.$$

Damit wird für $T = 80°$ C:

$$K = \sim 2{\cdot}5_2, \qquad V = \frac{D/H \text{ im Aceton}}{D/H \text{ im Wasser}} = \sim 0{\cdot}84$$

und für Zimmertemperatur:

$$K = \sim 2{\cdot}6_5, \qquad V = \sim 0{\cdot}88.$$

Dies entspricht den experimentellen Werten von HALFORD, BATES und Mitarbeitern sowie von KLAR[1]).

Es sei nochmals zum Schluß dieses Paragraphen die Unsicherheit dieses Resultates hervorgehoben. Es kann wohl lediglich gesagt werden, daß unsere Überlegungen nicht im Widerspruch sind mit der Erfahrung, daß im Austauschgleichgewicht zwischen Aceton und Wasser eine Anreicherung des D beim Wasser stattfindet, wie dies übrigens auch für Austausche mit an C gebundenen Wasserstoffatomen anderer aliphatischer Kohlenwasserstoffe gefunden wurde[2]). Ferner, daß eine geringe Temperaturabhängigkeit vorhanden ist, derart, daß mit steigender Temperatur die Verteilung des Deuteriums noch mehr zugunsten des Wassers zunimmt.

§ 7. Das Austauschgleichgewicht zwischen alkoholischen Hydroxylgruppen und Wasser. Die bisherigen experimentellen Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen alkoholischen Hydroxylwasserstoffen und schwerem Wasser zeigen übereinstimmend eine geringe Anreicherung des Deuteriums bei der Hydroxylgruppe. HAMILL und FREUDENBERG[3]) finden beim Aus-

[1]) In der Literatur ist gelegentlich (UREY, H. C. und TEAL, G. K., Rev. mod. Physics **7** (1935) 59 und FARKAS, A., Orthohydrogen, Parahydrogen und Heavy Hydrogen, Cambridge 1935, S. 200) irrtümlich die Arbeit von HALFORD, BATES und Mitarbeitern so interpretiert worden, als ob das Deuterium beim Aceton angereichert sei. [2]) Vgl. REITZ, O., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 363. Dort wurde für Nitromethan etwa $V = 0{\cdot}8$ beobachtet. [3]) HAMILL, W. H. und FREUDENBERG, W., J. amer. chem. Soc. **57** (1935) 1427.

tausch mit verschiedenen Substanzen (Glucose usw.) für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$ROH + HDO \rightleftarrows ROD + H_2O$$

$$\frac{[ROD][H_2O]}{[ROH][HDO]} = K$$

ein $K = 0{\cdot}6$ bis $0{\cdot}7$, entsprechend einem Verteilungsquotienten $V = 1{\cdot}2$ bis $1{\cdot}3$ zugunsten der Hydroxylgruppen[1]).

Bawn[2]) beobachtet eine Verschiebung des Gleichgewichts beim Amylalkohol ebenfalls nach der Seite des Alkohols.

Wir wollen das Gleichgewicht für Methylalkohol betrachten, die einzige Substanz, deren Spektrum hinreichend genau analysiert ist[3]). Nicht alle Schlüsse, die bei diesem Molekül gezogen werden, können ohne weiteres auf einen höheren Kohlenwasserstoff übertragen werden. Dies gilt besonders für die Schwingungsspektren. Die bisherigen experimentellen Ergebnisse sprechen jedoch dafür, daß nicht alle Befürchtungen, die man hier hegen müßte, zutreffen.

Wir vernachlässigen wieder die Änderung von Masse und Trägheitsmomenten äußerer Rotationen durch Substitution von D an Stelle von H. Der Quotient der Symmetriezahlen ist nach § 3 gleich 1/2. Mit den schon bekannten Daten für Wasser erhält man dann zunächst:

$$K = \left(\frac{18}{19}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{1{\cdot}7} \cdot \frac{1}{2} \cdot e^{-\Delta E^0/RT}.$$

Hierbei ist noch nicht berücksichtigt, daß die Hydroxylgruppe sehr wahrscheinlich frei oder fast frei drehbar ist. Die Verhältnisse dürften hier ähnlich liegen, wie bei der Methylgruppe des Äthans[4]). Der Verlauf der spezifischen Wärme dürfte der der völlig freien Rotation sehr ähnlich sein. Die Gleichgewichtskonstante K muß also noch mit einem Faktor versehen werden, der gleich dem Verhältnis der Trägheitsmomente der schweren zur leichten Hydroxylgruppe bezogen auf die $C-O$-Achse ist, d. h. gleich 2[5]), wenn man den Molekülrest als ruhend oder sehr schwer annimmt[6]). Beim Methylalkohol rechnet man wohl richtiger mit dem Verhältnis der reduzierten Trägheits-

---

[1]) E. Ogawa bestätigt in ähnlichen Versuchen ebenfalls diesen Verteilungsquotienten (Bull. chem. Soc. Japan **11** (1936) 367). Siehe auch: Harada, M. und Titani, T., Bull. chem. Soc. Japan **11** (1936) 465. [2]) Bawn, siehe die Angaben über den Versuch bei Titani, T. und Harada, M., Bull. chem. Soc. Japan **10** (1935) 262. [3]) Bartholomé, E. und Sachsse, H., loc. cit. [4]) Vgl. die Bemerkungen darüber im vorhergehenden Paragraphen, sowie Bartholomé und Sachsse, loc. cit., S. 49. [5]) Auch hier gilt die Anmerkung 5, S. 135. [6]) Vgl. auch die Bemerkung bei Teller und Weigert, loc. cit., S. 25.

momente der Methyl- und der Hydroxylgruppen gegeneinander, da die Methylgruppe einen Rückstoß erleidet: $I_{red} = \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2}$. Dies ergibt etwa den Faktor 1·65. Andererseits bleibt gerade beim Methylalkohol das eine Trägheitsmoment, das dem um die Figurenachse beim Äthan entspricht, nicht unbeeinflußt von der D-Substitution, sondern ändert sich um einen entsprechenden Faktor. Wir werden also K insgesamt mit dem Faktor 2 versehen, was für alle alkoholischen Hydroxylgruppen in gleicher Weise richtig sein dürfte.

Es fehlt nun noch ΔE^0

$$\Delta E^0 = \underbrace{E^0_{ROD} - E^0_{ROH}}_{\Delta E^0_{\text{Alkohol}}} + \underbrace{E^0_{H_2O} - E^0_{HDO}}_{\Delta E^0_{\text{Wasser}}}$$

$\Delta E^0_{\text{Wasser}}$ kennen wir schon. $\Delta E^0_{\text{Alkohol}}$ können wir aus der von BARTHOLOMÉ und SACHSSE[1]) ausgeführten Deutung der Schwingungsspektren von CH_3OH und CH_3OD entnehmen. In dieser Arbeit finden wir die Isotopenverschiebung für alle Frequenzen des Moleküls bei der Substitution des Hydroxylwasserstoffes. Die einzige nicht ganz sichere Zuordnung betrifft die Banden bei 690 und 725 cm^{-1}, sowie zwei von den Autoren nicht beobachtete Frequenzen. Diese vier Frequenzen gehören zu den symmetrischen und antisymmetrischen Deformationsschwingungen um die Winkel an der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung. Den Isotopeneffekt für zwei von diesen haben wir schon berücksichtigt durch die Annahme der freien Rotation der Hydroxylgruppe. Für die anderen wollen wir den beobachteten Frequenzunterschied von je 15 cm^{-1} für die Isotopenverschiebung einsetzen. Den wesentlichen Beitrag liefert natürlich die $O-H$-Valenzschwingung mit 980 cm^{-1}. Für die Summe aller Isotopenverschiebungen findet man: 1035 cm^{-1}. Beim Wasser betrug die entsprechende Differenz 1041 cm^{-1}. Dem 6 cm^{-1}-Unterschied entsprechen 8·5 cal, d. h. $\Delta E^0 = +8{\cdot}5$ cal, d. h. der e-Faktor ist praktisch gleich 1 für normale Temperaturen. Es wird:

$$K \approx \left(\frac{18}{19}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{1{\cdot}7} \cdot \frac{1}{2} \cdot 2 \approx 0{\cdot}54; \qquad V \approx 1{\cdot}08\,^{2)}.$$

[1]) BARTHOLOMÉ, E. und SACHSSE, H. loc. cit., vgl. besonders Tabelle 1, S. 44.

[2]) Korrigiert man diesen Wert der Gleichgewichtskonstanten noch durch einen Faktor, der die Temperaturanregung der Schwingungen berücksichtigt, der hier wegen der Kenntnis aller Eigenfrequenzen der beteiligten Moleküle leicht berechnet werden kann, so ändert dieses den Wert von K nur um einige Zehntel Prozent. Dies zeigt, daß dieser Faktor mit Recht bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Wir finden also speziell für den Methylalkohol keinen ganz so großen Verteilungsquotienten, wie er für die übrigen Substanzen beobachtet wurde. Aber auch unser Resultat bedeutet eine Anreicherung bei der Hydroxylgruppe. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts wollen wir nur feststellen, daß sie wahrscheinlich sehr klein ist. Ihr Vorzeichen ist unbestimmt, da der Wert von 8·5 cal zu sehr innerhalb der möglichen Fehler unserer Abschätzung liegt. Bei höheren Kohlenwasserstoffen können, da die Schwingungen der Hydroxylgruppe sich bekanntlich in der Kette fortsetzen[1]), stärkere Isotopeneffekte in der Kette sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch die Gleichgewichtskonstante verändern, letzteres wahrscheinlich so, daß sie etwas größer wird, also den beobachteten Werten näher kommt.

§ 8. Wir wollen nun noch einmal die Ergebnisse der Arbeit zusammenfassen. Bei vielatomigen Molekülen, wobei besonders an organische Moleküle wie Benzol, Aceton usw. gedacht ist, bleiben die Massen und Trägheitsmomente bei der Substitution von isotopen Atomen praktisch ungeändert. Hieraus folgt, daß beim Deuteriumaustausch vielatomiger Moleküle untereinander die Deuteriumverteilung nur von den Isotopeneffekten der Schwingungen beeinflußt wird. Sind diese Isotopeneffekte bei beiden Austauschpartnern gleich, wie man es für den Austausch „gleichberechtigter" Wasserstoffatome untereinander, also z. B. solchen, die bei beiden Austauschpartnern entweder alkoholischen Hydroxylgruppen oder aliphatischen oder aromatischen Kohlenstoffbindungen angehören, erwarten darf, so hat der Verteilungsquotient den Wert 1.

Ist ein Molekül mit „wenigen" Atomen an dem Austausch beteiligt, so wird das Gleichgewicht außer von den Schwingungsisotopeneffekten auch noch durch den Isotopeneffekt der gesamten Masse und der Trägheitsmomente dieses Moleküls gemäß Formel (2) beeinflußt. Die Anwendung auf experimentell untersuchte Fälle lieferte folgende Resultate:

1. Für den Austausch zwischen Benzol und Salzsäure ist der experimentelle Wert des Verteilungsquotienten

$$V = \frac{D/H \text{ im Benzol}}{D/H \text{ in Salzsäure}} = 1{\cdot}6$$

beobachtet worden. Auf Grund der Überlegungen dieser Arbeit wird gefunden

$$V = 1{\cdot}7_3,$$

[1]) Bartholomé, E. und Teller, E., loc. cit.

d. h. der schwere Wasserstoff ist beim Benzol erheblich angereichert. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes ist so, daß mit steigender Temperatur die Anreicherung beim Benzol zugunsten der Gleichverteilung des Deuteriums abnimmt.

2. Für den Austausch Aceton-Wasser ist für die Substitution des ersten H-Atoms im Aceton der experimentelle Verteilungsquotient

$$V = \frac{D/H \text{ im Aceton}}{D/H \text{ im Wasser}} = 0{\cdot}7 \text{ bei Zimmertemperatur, } 0{\cdot}87 \text{ bei } 80^\circ\,C$$

beobachtet worden.

Wir finden $V = 8{\cdot}4$ bzw. $8{\cdot}8$, d. h. übereinstimmend mit dem Experiment eine Anreicherung des Deuteriums beim Wasser. Die Temperaturabhängigkeit ist so, daß mit steigender Temperatur die Anreicherung im Wasser noch zunimmt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß für alle aliphatischen $C{-}H$-Bindungen ähnliches gilt.

3. Für den Austausch Hydroxylgruppe-Wasser wird der experimentelle Verteilungsquotient

$$V = \frac{D/H \text{ in der Hydroxylgruppe}}{D/H \text{ im Wasser}} = 1{\cdot}2 \text{ bis } 1{\cdot}3$$

beobachtet.

Wir finden für Methylalkohol $V \sim 1{\cdot}1$, d. h. übereinstimmend mit dem Experiment eine Anreicherung bei der Hydroxylgruppe. Die Temperaturabhängigkeit ist sehr klein und von bisher unsicherem Vorzeichen.

Aus den Verteilungsquotienten erhält man auf die in den §§ 3 und 4 angegebene Weise eine ungefähre Gleichgewichtskonstante für jede Teilreaktion.

Herrn Prof. Bonhoeffer danke ich für sein großes Interesse an dieser Arbeit und zahlreiche anregende Diskussionen und Ratschläge. Ebenso bin ich Herrn Dr. Förster für Unterhaltungen und Ratschläge zu Dank verpflichtet. Auch Herrn Dr. Bartholomé (Göttingen), habe ich für eine Diskussion zu danken.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
August 1936.

Röntgenographische Untersuchungen im System $Mn-Sb$.

Von

F. Halla und **H. Nowotny.**

(Eingegangen am 10. 8. 36.)

Zu der bereits bekannten Phase $MnSb$ mit Nickelarsenidstruktur tritt noch eine tetragonale, Mn_2Sb, die mit den Phasen Fe_2As und Cu_2Sb isomorph ist.

1. Die auftretenden Phasen wurden identifiziert durch Pulveraufnahmen an Proben analytisch[1]) ermittelter Zusammensetzung, die in Kokillen ausgegossen worden waren. Die Existenzbereiche sind aus der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1. Zusammensetzung, Dichte und quadratische Form Q verschiedener $Mn-Sb$-Legierungen.

Vers. Nr.	% Sb Gew.	% Sb At.	Phase	$Q = 10^3 \sin^2\theta$ für $CuK\alpha$	
—	100	100	Sb		(6·69)
U 20	83·6	69·6	$Sb + MnSb$	$MnSb$: 46·5 $(h^2+hk+k^2)+17{\cdot}75\,l^2$	> 6·75 [2])
U 21	63·6	44·1	$MnSb$	46·5 $(h^2+hk+k^2)+17{\cdot}75\,l^2$	—
U 24	58·0	38·4	$MnSb$	45·5 $(h^2+hk+k^2)+18{\cdot}25\,l^2$	—
U 22	56·4	36·8	$MnSb$ + wenig Mn_2Sb	44·3 $(h^2+hk+k^2)+18{\cdot}26\,l^2$	6·58
				Mn_2Sb: 35·3 $(h^2+k^2)+14{\cdot}0\,l^2$	
U 7	56·2	36·6	$MnSb + Mn_2Sb$	35·75 $(h^2+k^2)+14{\cdot}0\,l^2$	6·40
U 8	46·7	28·3	Mn_2Sb + wenig $MnSb$	36·0 $(h^2+k^2)+13{\cdot}8\,l^2$	6·61
U 5	35·8	20·1	$Mn_2Sb + \beta\text{-}Mn$	35·4 $(h^2+k^2)+13{\cdot}4\,l^2$	6·61
—	0	0	β-Mn		(7·3)

Auf die Dichtewerte ist weniger Gewicht zu legen, da sie sich im Laufe der Zeit beträchtlich ändern (Vergütungserscheinungen), ähnlich wie im System $Zn-Sb$[3]).

Die Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm nach WILLIAMS[4]) ist vollkommen, wenn man die Phase $MnSb$ mit der Kristallart VI und Mn_2Sb mit V identifiziert, höchstens daß nach unserem

[1]) Bromatverfahren nach GYÖRY. Durchführung nach OESTERHELD und HONEGGER, Helv. chim. Acta **2** (1919) 398. [2]) Aus den röntgenographischen Daten berechnet sich 6·88. [3]) HALLA, F., NOWOTNY, H. und TOMPA, H., Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933) 196. [4]) WILLIAMS, Z. anorg. allg. Chem. 55 (1907) 3.

Befund der Inhomogenitätsbereich VI+V um einige Atomprozent nach der Mn-Seite hin erweitert werden muß.

Die Tatsache, daß langsam gekühlte Proben sich von abgeschreckten gleicher Zusammensetzung gittermäßig nicht unterschieden, bestätigt den bereits aus magnetischen Messungen[1]) gezogenen Schluß, daß die Haltepunkte zwischen III und V bzw. zwischen IV und VI nichts anderes als CURIE-Punkte dieser bekanntlich ferromagnetischen Legierungen sind.

Zwei Legierungen, die entsprechend den Formeln $MnSb$ bzw. Mn_3Sb_2 zusammengeschmolzen waren, hat OFTEDAL[2]) untersucht. Die von ihm in beiden Fällen gefundenen Q-Werte gehören offenbar dem Homogenitätsbereich ein und derselben Phase $MnSb$ an und stimmen mit unseren Werten vorzüglich überein.

2. Die Phase Mn_2Sb.

Die aus dem Pulverdiagramm folgenden Werte für die Abmessungen der Elementarzelle sind in Tabelle 2 denen der analog gebauten Phasen Fe_2As (ε-Phase) und Cu_2Sb gegenübergestellt.

Tabelle 2.
Abmessungen der Elementarkörper isomorpher Phasen in Å.

Phase	Beob.	Krist. System	a	b	c	c/a
$FeAs$	[3])	rhombisch, fast $NiAs$	3·366	6·016	5·428	1·61
$MnAs$	[4])	$NiAs$-Str.	3·716		5·704	1·535
$MnSb$	[2])	$NiAs$-Str.	4·12		5·784	1·404
Cu_2Sb	[5])	tetragonal	3·992		6·091	1·52
Fe_2As	[3])	tetragonal	3·627		5·973	1·647
Mn_2Sb	H. u. N.	tetragonal	4·09		6·64	1·62

Wie im analogen Falle HÄGG (loc. cit.), so war es auch uns möglich, an einem Kriställchen durch eine LAUE-Aufnahme nach (001) und durch Drehkristallaufnahmen mit $FeK\alpha$-Strahlung um diese Richtung und um [530][6]) die LAUE-Symmetrie D_{4h} und die erforder-

[1]) HONDA, K. und ISHIVARA, Tohoku Rep. **6** (1917) 9 (vgl. Int. Crit. Tables VI. S. 408. [2]) OFTEDAL, I., Z. physik. Chem. (A) **128** (1927) 142. [3]) HÄGG, G., Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis (4) **7** (1934) Nr. 1. [4]) ALSÉN, N. und OFTEDAL, I., Z. physik. Chem. (A) **132** (1928) 208. [5]) ELANDER, M., HÄGG, G. und WESTGREN, A., Arkiv f. Kemi (B) **12** (1935) Nr. 1. [6]) Diese ausgefallene Drehrichtung ergab sich beim Einstellen einer Kristallkante in der am besten ausgebildeten Ebene (001). Die Interferenzen (acht Schichtlinien) waren durch die qu. F. $\sin^2\theta \cdot 10^3 = 56{\cdot}0\,(h^2+k^2) + 21{\cdot}7\,l^2$ mit Abweichungen $< 0{\cdot}5\,\%$ darstellbar.

liche Flächenstatistik zu erhalten. Außer den in Tabelle 3 verzeichneten Interferenzen traten in den Drehkristallaufnahmen noch folgende auf: (003), (121), (113), (004), (114), (123), (214) und (005).

Tabelle 3. Pulveraufnahme von Mn_2Sb mit $CuK\alpha$-Strahlung. Vergleich der geschätzten und berechneten Intensitäten.

Index	Int. gef.	Int. ber.	$\sin^2\theta$
101	ss	6	49·1
002	ss	1	55·0
110	s	8·4	72·0
111	s	8·6	86·0
112	st	20·8	128·4
200	m	10·6	144·6
103	ss	7·4	162·2
202	ss, d	0·3	197·7
203	s	4·6	270·7
220	s	3·5	290·3
213	ss	0·5	305·4
222	ss	0·8	340·5
204	ss	1·6	367·2
312	s	5·9	418·3

Nimmt man an, daß

a) systematische Auslöschungen überhaupt fehlen, dann sind $\mathfrak{C}_{4v}^1$, $\mathfrak{B}_d^1$, $\mathfrak{D}_4^1$, $\mathfrak{D}_{4h}^1$ als Raumgruppen möglich.

b) Sind nur die $(u00)$ ausgelöscht, so ergeben sich die Raumgruppen $\mathfrak{B}_d^3$, $\mathfrak{D}_4^2$.

c) Sind die $(hk0)$ für $h+k=u$ ausgelöscht, so bleibt nur $\mathfrak{D}_{4h}^7$.

Innerhalb der ziemlich umfänglichen Flächenstatistik findet sich keine Interferenz, die der Bedingung c) widersprechen würde, obwohl in den genannten Drehkristallaufnahmen solche prinzipiell möglich wären. Damit ergibt sich $\mathfrak{D}_{4h}^7$ als Raumgruppe, in Übereinstimmung mit dem Befunde[1]) bei Cu_2Sb und Fe_2As. Wegen der Nähe der Ordnungszahlen von Cu und Mn ist dann auch eine gleichartige Reihung der Intensitäten zu erwarten, und diese ist tatsächlich vorhanden[2]).

Wir haben demnach auch hier je 2 Mn in die beiden zweizähligen Punktlagen a) und c) unterzubringen und 2 Sb in eine weitere Punktlage c). Berechnen wir mit den für Cu_2Sb gültigen Parametern $u=0·27$

[1]) Siehe Anm. 5, S. 142. [2]) Vor allem ist in beiden Fällen (112) die stärkste Linie.

und $v = -0{\cdot}30$ die Intensitäten, so erhalten wir die in Tabelle 3 angegebenen Werte, die dieselbe Reihenfolge wie die geschätzten zeigen.

Aus der quadratischen Form[1]) ergeben sich nunmehr die genaueren Abmessungen des Elementarkörpers $a = 4{\cdot}08$, $c = 6{\cdot}56$ Å und als interatomare Abstände (analog Table 3, S. 4 in Anm. 5, S. 142) die in Tabelle 4 angegebenen Werte.

Tabelle 4. Interatomare Abstände in Mn_2Sb.

Hervorgehobenes Atom	Umgeben von	Im Abstand (Å)
	4 *Cu* in a)	2·88
Cu in a)	4 *Cu* in c)	2·70
	4 *Sb* in c)	2·83
	4 *Cu* in a)	2·88
Cu in c)	4 *Sb* in c)	2·82
	1 *Sb* in c)	2·79

[1]) Siehe Anm. 6, S. 142.

Wien, Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule.
August 1936.

Die Refraktion in Lösungen.

V. Die vollständige Refraktionskurve von Harnstoff[1]).

Von

J. M. Scherschewer und **A. E. Brodsky.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 8. 36.)

Die vorliegende Arbeit stellt die Fortsetzung der früher erschienenen Arbeiten über die Refraktion in Lösungen dar. Es wurde die vollständige Refraktionskurve des Harnstoffes im Konzentrationsbereich zwischen 0·003 und 4·1 norm. aufgestellt. Die Refraktionskurve von Harnstoff ist sehr ähnlich der eines Elektrolyten. Die Π- und Φ-Kurven zeigen im Gegensatz dazu einen wesentlichen Unterschied gegen die entsprechenden Kurven eines Elektrolyten.

Die scheinbare Molrefraktion der gelösten starken Elektrolyte ändert sich in konzentrierten Lösungen ungefähr linear mit der Konzentration. In verdünnten Lösungen geht aber in vielen Fällen die Refraktion durch ein Maximum, um darauf rasch bis auf den Grenzwert R_0, welcher der unendlichen Verdünnung entspricht, zu fallen.

Wir haben früher die Vermutung ausgesprochen, daß ein solcher Gang der Refraktion mit der Konzentration der Wirkung der Ionenfelder zuzuschreiben sei. Die Richtigkeit dieser Annahme ist durch den Vergleich mit Nichtelektrolyten direkt prüfbar. Solche vergleichende Messungen können auch zur Prüfung der Richtigkeit mancher Schlüsse beitragen, welche oft über den Zustand gelöster Elektrolyte aus der Gestalt der Refraktionskurve gezogen wurden.

Als Beispiel eines Nichtelektrolyten wurde Harnstoff (von Kahlbaum) gewählt. Seine Reinheit wurde an dem Schmelzpunkt und dem Wassergehalt geprüft.

Die Brechungsindices der Harnstofflösungen wurden zwischen 0·0033 bis 4·08 norm. gemessen. Bis 0·24 norm. wurde das Interferometer nach dem in (I) und (II) beschriebenen Verfahren (Messungen

[1]) I.: Brodsky, A. E. und Scherschewer, J. M., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 417. II.: Brodsky, A. E. und Filippowa, N. S., Z. physik. Chem. (B) **26** (1933) 399. III.: Brodsky, A. E. und Scherschewer, J. M., Z. physik. Chem. (B) **26** (1933) 412. IV.: Brodsky, A. E. und Filippowa, N. S., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 227. Weiter unten mit (I), (II), (III) und (IV) bezeichnet.

gegen Wasser) benutzt. Zwischen 0·24 bis 0·70 norm. wurde gegen eine verdünntere Lösung nach (IV) gemessen. Die Stufenkurve wurde nach (II) aufgestellt und durch Konstanz des Verhältnisses der Interferenzstreifen in zwei Küvetten verschiedener Länge geprüft.

Von 0·70 norm. aufwärts konnte schon ein Refraktometer (Pulfrich, Neukonstruktion von Zeiß) benutzt werden. Alle Messungen wurden bei 25° im Lichte der gelben *He*-Linie ausgeführt.

In der ersten Tabelle sind die Ergebnisse der interferometrischen Messungen in drei Küvetten, von der Länge 3·998 cm, 1·999 cm und 0·558 cm (denselben, wie in den früheren Arbeiten) dargestellt.

C und C_0 sind die Konzentrationen in Mol/1000 g Wasser der zu messenden und Vergleichslösungen.

m_1, m_2, m_3 sind die unkorrigierten Streifenzahlen zwischen C und C_0, Z_1, Z_2, Z_3 die Korrekturen für die Verschiebung der Nullage in den drei Küvetten.

Tabelle 1.

C_0	C	m_1	Z_1	m_2	Z_2	m_3	Z_3	Δn_{25°	$\Delta n_{25^\circ}/C$
0·00000	0·00331	3·86	—	1·927	—	—	—	$28{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	0·00855
0·00000	0·00592	6·87	—	3·43	—	—	—	$50{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	0·00851
0·00000	0·01068	13·38	1	6·19	—	—	—	$90{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	0·00851
0·00000	0·01945	24·51	2	12·23	1	3·139	—	$165{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	0·00849
0·00000	0·04002	50·20	4	25·11	2	7·46	1	$339{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	0·00848
0·00000	0·07928	99·43	8	49·65	4	13·75	1	$671{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	0·00846
0·00000	0·09954	124·71	10	62·17	5	16·89	1	$840{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	0·00844
0·00000	0·12086	150·03	11	75·54	6	20·38	1	$1021{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	0·00845
0·00000	0·13920	—	—	86·97	7	24·33	2	$1175{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	0·00844
0·00000	0·17529	—	—	108·53	8	30·12	2	$1478{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	0·00843
0·00000	0·19702	—	—	121·89	9	33·45	2	$1658{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	0·00842
0·00000	0·21738	—	—	134·36	10	36·77	2	$1828{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	0·00841
0·00000	0·23386	—	—	144·78	11	40·25	3	$1965{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	0·00840
0·00000	0·23986	—	—	148·17	11	41·40	3	$2017{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	0·00841
0·23386	0·45027	—	—	131·01	10	36·74	3	$3743{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	0·00831
0·45027	0·70008	—	—	147·57	11	42·17	4	$3753{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	0·00822

Die Dichten der Harnstofflösungen bis 1·0 norm. wurden in unserem Laboratorium von O. K. Skarre und S. G. Demidenko (im Druck) gemessen. Es wurde ein schon in (IV) erwähntes differentielles pyknometrisches Verfahren benutzt, welches die Genauigkeit bis auf $1 \cdot 10^{-6}$ Einheiten in Δd sicherte. Von 1·0 norm. aufwärts wurden unveröffentlichte Messungen von M. G. Dikowa mit einem üblichen Pyknometer (bis auf $2 \cdot 10^{-5}$ genau) benutzt.

Alle Δd-Werte der Harnstofflösungen können gut durch folgende zwei Interpolationsformeln dargestellt werden:

$$\Delta d = \frac{C - 0{\cdot}99775}{3{\cdot}60045 \cdot C + 66{\cdot}4391} + 0{\cdot}015020 \text{ für } C \text{ bis } 1{\cdot}5 \text{ norm.} \quad (1)$$

$$\Delta d = \frac{C - 1{\cdot}39519}{3{\cdot}5817 \cdot C + 67{\cdot}8017} + 0{\cdot}02058 \text{ für } C > 1{\cdot}5 \text{ norm.} \quad (2)$$

Aus diesen Beziehungen wurden die Δd-Werte der betreffenden Lösungen entnommen.

In der Tabelle 2 sind die Werte von C_v (Konzentration in Mol/Liter), Π, Φ und R zusammengestellt. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in (III).

In der Tabelle 3 sind entsprechende Angaben für konzentriertere Lösungen wiedergegeben (Messungen mit dem Refraktometer und dem gewöhnlichen Pyknometer).

Tabelle 2. Interferometrische Messungen.

C	C_v	$\sqrt{C_v}$	Δd	Π	Φ	R
0·00331	0·00330	0·0574	0·000055	4·809	8·939	13·748
0·00592	0·00590	0·0768	0·000096	4·791	9·008	13·799
0·01068	0·01064	0·1031	0·000172	4·791	9·047	13·836
0·01945	0·01938	0·1392	0·000311	4·777	9·069	13·846
0·04002	0·03983	0·1995	0·000636	4·780	9·083	13·863
0·07928	0·07877	0·2807	0·001255	4·776	9·091	13·867
0·09954	0·09881	0·3143	0·001573	4·768	9·093	13·861
0·12086	0·11987	0·3462	0·001907	4·778	9·095	13·873
0·13920	0·13794	0·3714	0·002194	4·778	9·096	13·874
0·17529	0·17343	0·4164	0·002757	4·778	9·098	13·876
0·19702	0·19475	0·4413	0·003095	4·773	9·099	13·872
0·21738	0·21468	0·4633	0·003411	4·774	9·100	13·874
0·23386	0·23079	0·4804	0·003666	4·772	9·100	13·872
0·23986	0·23665	0·4864	0·003759	4·777	9·101	13·878
0·45027	0·44019	0·6635	0·006976	4·764	9·108	13·872
0·70008	0·67706	0·8228	0·010703	4·756	9·117	13·873

Tabelle 3. Refraktometrische Messungen.

C	C_v	$\sqrt{C_v}$	Δd	Δn	$\Delta n_{25^\circ}/C$	Π	Φ	R
0·81287	0·78235	0·8845	0·012355	$6656{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	0·00819	4·761	9·120	13·881
1·1429	1·0847	1·0414	0·017078	$9223{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	0·00807	4·754	9·129	13·883
1·5584	1·4533	1·2055	0·022783	$12328 \cdot 10^{-6}$	0·00797	4·738	9·143	13·881
1·7526	1·6214	1·2733	0·02540	$1375 \cdot 10^{-5}$	0·00784	4·734	9·146	13·880
4·0825	3·4436	1·8557	0·05320	$2902 \cdot 10^{-5}$	0·00711	4·681	9·190	13·871

Die Refraktionskurve.

In der Fig. 1 sind die Werte von Π, Φ und R von Harnstoff und R von Kaliumchlorid gegen $\sqrt{C_c}$ eingetragen. Es ist sofort zu sehen, daß die R-Kurven für den Nichtelektrolyten und den typischen starken Elektrolyten ganz ähnlich verlaufen. Es ist also sehr zweifel-

haft, ob man aus der Gestalt der Refraktionskurven direkte Schlüsse über den Dissoziationsgrad der Elektrolyte in Lösungen ziehen kann. Auch die von uns früher als plausibel vorgeschlagene Möglichkeit, den Gang dieser Kurven einfach durch die Wechselwirkung von Ionenfeldern zu erklären, muß revidiert werden.

Da die Δd-Messungen für Harnstoff nur bis auf $1 \cdot 10^{-6}$ genau sind, ist die Genauigkeit von Φ nicht größer als $2 \cdot 10^{-4}/C$ [1]). Somit ist der Gang von Φ und von R unterhalb $C = 0{\cdot}04$ **nicht sicher**, ganz

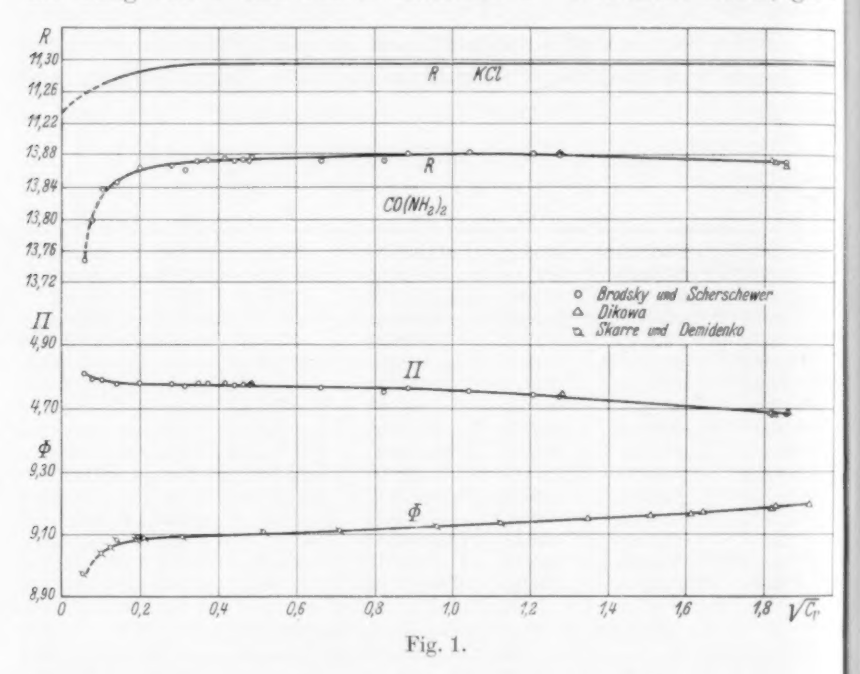


Fig. 1.

abgesehen von möglichen systematischen Fehlern, welche durch basische Beimischungen (z. B. von gelöstem Glas), die mit Harnstoff reagieren, hineingebracht werden können. Von dieser Unsicherheit sind alle drei Kurven für KCl frei.

Im Gegensatz zu den R-Kurven, zeigen die Φ- und Π-Kurven von Harnstoff und Kaliumchlorid charakteristische Unterschiede.

In erster Näherung kann man $R = \Phi + \Pi$ als Konzentrationsunabhängig annehmen. In dieser Näherung verlaufen also die Φ- und Π-Kurven symmetrisch zueinander, und wir können uns mit der Dis-

[1]) Die Π-Kurve ist mit einem Messungsfehler von nur $6 \cdot 10^{-5}/C_r$ behaftet.

kussion der Φ-Kurve begnügen, deren physikalischer Sinn einfacher ist (scheinbares Molvolumen, mit $r_0 = \text{const}$ multipliziert).

Die Φ-Kurve von KCl folgt der theoretischen Beziehung für starke Elektrolyte: $\Phi = A + B\sqrt{C_v}$ mit der richtigen Größe von B (0·49 statt 0·38 nach der Theorie von Debye und Hückel). Die Φ-Kurve von Harnstoff, wo die Ionenfelder abwesend sind, zeigt nicht den für starken Elektrolyten charakteristischen linearen Gang

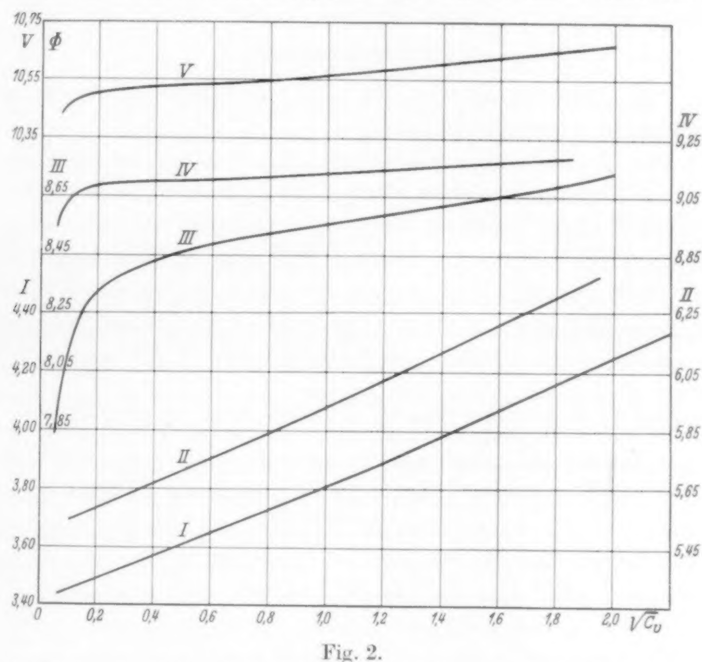


Fig. 2.
I NaCl. II KCl. III Weinsäure. *IV* Harnstoff. *V* Essigsäure.

mit $\sqrt{C_v}$. Sie steigt im Gebiete von $C = 0·04$ bis 4·0 nur um 0·11 cm³, statt 0·83 cm³ für KCl. Bei kleinen Konzentrationen ist ein starker Abfall zu bemerken, dessen Unsicherheit aber oben erwähnt ist.

Schätzungsweise werden in Fig. 2 die Kurven für mehrere starke Elektrolyte, schwache Elektrolyte und Nichtelektrolyte verglichen. Für Essigsäure und Weinsäure sind die Messungen von Kohlrausch und Hallwachs[1]) benutzt, für $NaCl$[2]) und KCl[3]) die von Shibata

[1]) Kohlrausch, F. und Hallwachs, W., Wied. Ann. **53** (1894) 14.
[2]) Höllemann, P. und Kohler, H., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 338.
[3]) Shibata, Z. und Höllemann, P., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 347.

und HÖLEMANN und von GEFFCKEN und PRICE[1]). Die ersten sind nicht ganz sicher, obwohl die Messungen von KOHLRAUSCH und HALLWACHS genau durchgeführt zu sein scheinen. Der verschiedene Verlauf der Φ-Kurven für die starken Elektrolyte, schwachen Elektrolyte und Nichtelektrolyte ist sehr ausgeprägt.

Die Untersuchungen der R-Kurven von Nichtelektrolyten und Messungen in nichtwässerigen Lösungen sind in unserem Laboratorium im Gange.

Schlußfolgerungen.

1. Die Refraktionskurve von Harnstoff wird in einem großen Konzentrationsgebiet aufgenommen.

2. Der Verlauf der Refraktionskurven von starken Elektrolyten (KCl) und Nichtelektrolyten (Harnstoff) ist sehr ähnlich. Man kann also nicht direkte Schlüsse über den Zustand der Elektrolyte in Lösungen allein aus der Gestalt der Refraktionskurve ziehen.

3. Im Gegensatz dazu zeigen in beiden Fällen die Kurven des scheinbaren Molvolumens charakteristische Unterschiede, welche den theoretischen Erwartungen entsprechen.

---

[1]) GEFFCKEN, W. und PRICE, D., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 81.

Ukrainisches Institut für physik. Chemie und Lab. für physik. Chemie des Chem.-Techn. Institutes in Dnepropetrowsk (U.S.S.R.).

3. Juli 1936.

Zur Frage der Struktur der Wasserhülle bei Micellen organischer Kolloide.

Von

K. Hess und **J. Gundermann.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 9. 36.)

Die von N. H. Kolkmeijer, A. N. J. Heyn und J. C. L. Favejee gegebene Erklärung der Röntgendiagramme von Cellulose und Stärke, nach der diese im wesentlichen durch eine die Micelle umgebende Wasserhülle von der Struktur des Eises bedingt seien, wird auf Grund eines Vergleiches der Faserdiagramme von Eis und Cellulose sowie des Vergleiches von Röntgendiagrammen wasserfreier und wasserhaltiger Cellulosefasern abgelehnt.

Von N. H. Kolkmeijer, A. N. J. Heyn und J. C. L. Favejee[1]) wurde darauf hingewiesen, daß das Debye-Scherrer-Diagramm von wasserhaltiger Stärke, Cellulose, Agar und Gummiarabikum Interferenzen enthält, die der Lage nach mit den Interferenzen des gewöhnlichen Eises übereinstimmen. Zur Erklärung der Übereinstimmung nehmen die Autoren an, daß das an der Micelloberfläche adsorbierte Wasser infolge der elektrischen Ladung der Micelloberfläche eine polymolekulare Schicht orientierter Wassermolekeln — die „konkrete Schicht" nach H. R. Kruyt[2]) — um die Micelle herum ausbildet, die in ihrem Bau dem Gitter des gewöhnlichen Eises entspricht.

N. H. Kolkmeijer und Mitarbeiter kommen zu der Folgerung, „daß mindestens der größere Teil — vielleicht beinahe alle — der Debye-Scherrer-Linien von einigen der genannten Substanzen (gemeint sind Cellulose, Stärke und ähnliche Substanzen) nicht durch die Kristallstruktur der Substanz selbst veranlaßt ist, sondern durch die Kristallstruktur der die Micelle umgebenden Wasserhaut".

Im besonderen erscheint es Kolkmeijer und Heyn zweifelhaft, daß die für die Gitterbestimmungen der *Cellulose* herangezogenen Interferenzen tatsächlich der Cellulose entsprechen, da alle zur Gitterbestimmung herangezogenen Interferenzlinien mit Interferenzen des

[1]) Kolkmeijer, N. H. und Favejee, J. C. L., Nature **132** (1933) 602. Kolkmeijer, N. H. und Heyn, A. N. J., Proc. Acad. Amsterdam **37** (1934) 92. Kolkmeijer, N. H. und Favejee, J. C. L., Z. Kristallogr. (A) **88** (1934) 226. Favejee, J. C. L., Diss. Utrecht 1935. [2]) Kruyt, H. R., Colloids. New York 1930. S. 180.

Eises nahe zusammen fallen. Geringe Abweichungen der Interferenzlagen im Diagramm der Cellulose bzw. Stärke von denen des Eises werden einerseits durch Deformation des Eisgitters durch das starke elektrische Feld der Micelloberfläche, andererseits durch eine mit der Entfernung von der Micelloberfläche abnehmende Ordnung der Moleküllagen in der Wasserhaut erklärt.

Bei *Stärke* sehen die Autoren einen Beweis ihrer Auffassung in der Erscheinung, daß beim Trocknen von wasserhaltiger Stärke gerade die Interferenzlinien verschwinden, die sie als Eislinien ansprechen und daß bei Temperatursteigerung von feuchter Stärke diese Linien an Intensität abnehmen.

Da die Beweisführung, die zu dieser Vorstellung führt, nicht zwingend ist und zahlreiche Erfahrungen dieser Auffassung widersprechen, können die Ausführungen von Kolkmeijer und Mitarbeitern nicht unwidersprochen bleiben, zumal die Richtigkeit der Vorstellung zu weitgehenden Folgerungen für das gesamte in Frage stehende Gebiet führen würde[1]).

Während Stärke[2]) bei einem Wasserdampfdruck von 15·5 mm (18°) 20·8 bis 24·5% Wasser aufnimmt, findet man[3]) bei natürlichen Cellulosefasern 6 bis 8%, bei Hydratcellulose 12 bis 14% Wasser. Die beiden Kohlenhydrate unterscheiden sich grundsätzlich darin, daß das Röntgendiagramm der Cellulose beim Trocknen der Fasern keine Änderung in Lage und Schärfe der Interferenzen gegenüber den wasserhaltigen Fasern zu erkennen gibt, während Stärke nach den Feststellungen von J. R. Katz und J. C. Derksen[4]) dabei in eine Substanz übergeht, deren Röntgeninterferenzen je nach der Intensität des Trocknens sich mehr oder weniger stark verändern. Ferner hat J. R. Katz[5]) festgestellt, daß besonders bei höherem Wassergehalt die bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Stärkemodifikationen bei höherer Temperatur in eine Form übergehen, die ein von dem ursprünglichen Diagramm verschiedenes Röntgenbild zeigen („Verkleisterungsspektrum", „V-Spektrum").

[1]) Man vgl. bereits die Berücksichtigung der Angaben von Kolkmeijer und Heyn bei Meyer, M. und Frey-Wyssling, A., Helv. chim. Acta **18** (1935) 1434. [2]) Vgl. Samec, M., Kolloidchemie der Stärke. Dresden 1927. S. 116. [3]) Vgl. z. B.: Sheppard, S. E. und Newsome, P. T., Ind. Eng. Chem. **26** (1934) 285 (Fig. 1). [4]) Katz, J. R. und Derksen, J. C., Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 103. [5]) Katz, J. R., Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 37, sowie die nachfolgenden Abhandlungen.

Während sich demnach bei den Versuchen, die von KOLKMEIJER und FAVEJEE bei Stärke als Beweismaterial der in Frage stehenden Hypothese herangezogen werden (Trocknung der Stärke sowie Temperatursteigerung bei Gegenwart von Wasser) komplizierte Vorgänge abspielen, liegen die Verhältnisse in dieser Hinsicht bei Cellulose wesentlich übersichtlicher. Wir haben daher zunächst nach den Eisinterferenzen im Röntgendiagramm der Cellulose gesucht.

Bei Vollaufnahmen von Cellulosefasern müßten bei ungeordneter Einlagerung des „Eises" die DEBYE-SCHERRER-Kreise des Eises auftreten. Da keinerlei Andeutung von DEBYE-SCHERRER-Interferenzen in den Faserdiagrammen der Cellulose erkennbar ist, käme nur eine gerichtete Einlagerung in Frage, die sich in der Ausbildung eines Faserdiagramms des Eises äußern sollte.

Nimmt man die von W. H. BARNESS[1]) für Eis erneut festgestellten Gittermasse an (orthohexagonale Zelle: $a = 4{\cdot}535$ Å, $b = a\sqrt{3} = 7{\cdot}845$ Å, $c = 7{\cdot}41$ Å), so ergibt sich, daß dieses Gitter eine Periode von 10·3 Å wie sie für die Faserperiode der Cellulose gilt, überhaupt nicht besitzt.

Zieht man entsprechend der Betrachtung der holländischen Autoren für den Vergleich von Eis und Cellulose lediglich die ϑ-Werte der DEBYE-SCHERRER-Diagramme heran, so ergeben sich die in Tabelle 1 wiedergegebenen Verhältnisse, wobei die ϑ-Werte aus den oben angegebenen Gittermaßen von W. H. BARNESS errechnet wurden. Danach besteht zwar für einige ϑ-Werte von Eis und natürlicher Cellulose bzw. Hydratcellulose eine mehr oder weniger weitgehende Übereinstimmung (in der Tabelle durch Fettdruck hervorgehoben), für die größte Zahl der Interferenzen kann aber von einer Übereinstimmung keine Rede sein. Außerdem handelt es sich in den Fällen, in denen Übereinstimmung der ϑ-Werte besteht, meist noch um Reflexe sehr verschiedener Intensität. Es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß die bemerkte Übereinstimmung rein zufälliger Natur ist. Irgendwelche Folgerungen aus dem Vergleich von DEBYE-SCHERRER-Diagrammen, die nur in so wenigen ϑ-Werten Übereinstimmung zeigen, sind unbedingt abzulehnen, und besonders dann, wenn wie im vorliegenden Fall von den verglichenen Substanzen Faserdiagramme bekannt sind, die sicher grundsätzlich verschieden sind.

Zur weiteren Prüfung der Hypothese der holländischen Forscher wurden Cellulosefasern verschiedenen Wassergehaltes unter ver-

[1]) BARNESS, W. H., Proc. Roy. Soc. London (A) **125** (1929) 670.

gleichbaren Bedingungen in üblicher Weise in der Verschiebekamera untereinander aufgenommen.

Tabelle 1. Vergleich der ϑ-Werte der Röntgendiagramme von Eis, natürlicher Cellulose und Hydratcellulose.

Eis		Natürliche Cellulose			Hydratcellulose		
ϑ	Intensität	Interferenz[1])	Intensität	ϑ	Interferenz	Intensität	ϑ
					A_1	st.	6° 1'
		I_1	s.sch.	7° 2'			
		A_1	st.	7° 27'	I_1	s.sch.	7° 21'
		A_2	m.st.	8° 15'	II_0	m.st.	8° 34'
		II_1	s.sch.	8° 40'	A_2	s.st.	10° 1'
					II_1	st.	10° 12'
		II_2	m.st.	10° 18'			
11° 19'	s.st.	A_3	s.st.	11° 24'	A_3	s.st.	11° 1'
					I_2	s.sch.	11° 45'
12° 00'	s.st.						
12° 50'	st.						
					II_2	m.st.	13° 4'
					I_3	s.sch.	13° 11'
		III_1	sch.	14° 4'	III_1	m.st.	14° 6' (18')
		II_3	sch.	14° 34'			
					II_3	sch.	15° 0'
		III_2	sch.	15° 14'	I_4	s.sch.	15° 20'
		II_4	sch.	15° 38'			
16° 37'	m.st.				A_4	s.s.sch.	16° 52'
		I_5	sch.	17° 2'			
		III_3	m.st.	17° 4'	III_2	sch.	17° 7'
					II_4	sch.	17° 21'
		IV_0	st.	17° 24'	IV_0	m.st.	17° 24'
					I_5	sch.—m.st.	17° 27'
		II_5	s.sch.	17° 54'	III_3	s.sch.	17° 56'
		IV_1	sch.	18° 17'	IV_1	m.st.	18° 13'
18° 47'	st.	I_7	sch.	18° 33'	I_6	sch.—m.st.	18° 48'
					II_5	s.sch.	18° 54'
		IV_2	m.st.	19° 36'			
20° 14'	st.	A_9	s.sch.	20° 40'	IV_2	sch.	20° 11'
					III_4	s.sch.	20° 18'
					A_5	m.st.	20° 24'
21° 25'	m.st.	A_{10}	m.st.	21° 35'	III_5	sch.	21° 17'
21° 43'	st.						
22° 5'	m.st.						
22° 34'					V_1	sch.	22° 56' (58')
23° 56'							
24° 40'		VI_0	m.st.	24° 6'			
					VI_1	sch.	27° 20'

In Fig. 1 entspricht Streifen 1 dem Äquator des Röntgendiagramms von Ramie-Fasern, die bei 155° bis 160° in trocknem

[1]) Bezeichnung nach ANDRESS, K. R., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 380; **4** (1929) 190.

strömendem Wasserstoff praktisch völlig entwässert worden sind, Streifen 2 dem gleichen Präparat im lufttrockenen Zustand (d. h. dem Präparat vor der Trocknung, enthaltend 6% Wasser), Streifen 3 derselben Faser mit etwa 30% Wasser und Streifen 4 dem Äquator des Röntgendiagramms von Fasern, die mit Wasser bedeckt aufgenommen wurden.

Aus Fig. 1 geht zunächst hervor, daß die für Cellulose besonders charakteristischen Äquatorinterferenzen völlig unabhängig von dem Wassergehalt der Fasern sind, im besonderen, daß die bei 155° bis 160°

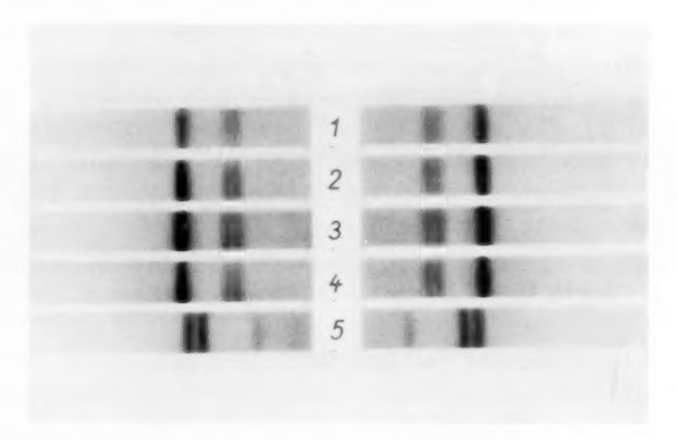


Fig. 1. Röntgenfaseraufnahmen (Äquator, Verschiebekamera, vergleichbare Aufnahmebedingungen) von Ramie-Fasern verschiedenen Wassergehaltes. Nr. 1: Wasserfrei, Fasern getrocknet im Wasserstoffstrom bei 155 bis 160°. Nr. 2: Lufttrockene Fasern (6 bis 7% H_2O). Nr. 3: Befeuchtete Ramie (etwa 30% H_2O). Nr. 4: Ramie unter Wasser aufgenommen. Nr. 5: Merzerisierte Ramie, lufttrocken.

getrockneten und dementsprechend gänzlich wasserfreien, also auch kein „Eis" enthaltenden Fasern dieselben Äquatorinterferenzen wie die mit Wasser bedeckten Fasern zeigen. Dasselbe gilt auch für die übrigen Interferenzen der Diagramme, wie aus Vollaufnahmen hervorgeht, auf deren Wiedergabe aus Raummangel verzichtet wird.

Zusammenfassend ergibt sich aus dem Vergleich der Röntgeninterferenzen von Eis und von Cellulose sowie den Interferenzen wasserhaltiger Fasern und wasserfreier Fasern, daß die von Kolkmeijer und Mitarbeitern gezogene Schlußfolgerung, nach der ein wesentlicher Teil der Interferenzen der Cellulose durch Interferenzen

der in Form des Gitters von Eis geordneten Wasserhaut um die Micelle herum vorgetäuscht ist, nicht aufrecht erhalten werden kann.

Es ist vielleicht lehrreich, in diesem Zusammenhang auch auf die an sich große Unwahrscheinlichkeit hinzuweisen, daß die die Micelle umgebende Wasserhülle bei lufttrockenen Fasern mehrere Moleküllagen dick ist. Bei der allgemein anerkannten Größe der Cellulosemicelle (30 bis 60 Å dick und etwa 1000 Å [Mindestlänge] lang[1])) ergibt sich je Kubikzentimeter kompakter Fasersubstanz eine innere Oberfläche (innere Oberfläche = Summe aller Micelloberflächen) von etwa 600 m^2. Eine monomolekulare Belegung der Fläche mit Wassermolekülen würde einem Wassergehalt von etwa 7% (das ist ungefähr $\frac{1}{2}$ H_2O/1 C_6) entsprechen[2]). Da zur Ausbildung einer bereits Röntgeninterferenzen liefernden Schicht („konkrete Wasserhülle") ein Vielfaches dieser Wassermenge gebunden sein muß (z. B. bei vier Molekülschichten etwa 30% Wassergehalt der Faser), so geht die Unwahrscheinlichkeit der Eislinienhypothese bereits aus dieser Betrachtung hervor.

Es sei bemerkt, daß nach G. Champetier[3]) natürliche Cellulose mit Wasser bedeckt je 1 Mol C_6 $^1/_2$ Mol Wasser bindet und Hydratcellulose je 1 Mol C_6 etwa 1 Mol Wasser.

Daß im Gitter der Cellulose tatsächlich eine eigene, zahlreiche und scharfe Röntgeninterferenzen erzeugende Molekülanordnung vorliegt, zeigen schließlich auch die zahlreichen gittermäßig gut geordneten Cellulosederivate wie Cellulose-Acetat, -Nitrat, -Propionat, -Methylat usw. sowie die verschiedenen Doppelverbindungen mit Metallbasen, Salzen und organischen Lösungsmitteln, bei denen die Anwesenheit von Wasser nicht in Frage kommt.

Die Widerlegung der Auffassung der holländischen Autoren über die Natur der Interferenzen von Cellulosefasern macht es wahrschein-

---

[1]) Vgl. dazu die erneut durchgeführte Schätzung der Micellgröße bei Hess, K., Trogus, C., Akim, L. und Sakurada, I., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 417. Ältere Schätzungen: Mark, H. und Meyer, K. H., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 128. Hengstenberg, J., Z. Kristallogr. **69** (1928) 271.

[2]) Dieser Wassergehalt trifft etwa für lufttrockene Fasern zu.

[3]) Champetier, G., Ann. Chim. (10) **20** (1933) 76; ebenso Hess, K., Trogus, C. und Schwarzkopf, O., Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 199. Die von uns angegebene Äquivalenz 1 H_2O/1 C_6 kommt dadurch zustande, daß bei der Berechnung nicht die Gesamtmenge Cellulose in Betracht gezogen worden ist, sondern richtiger nur die an der Micelloberfläche liegende Cellulose, die entsprechend den Micelldimensionen etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ der Gesamtmasse ausmacht.

lich, daß diese Auffassung auch für Stärke nicht zutrifft. Die zum Beweis für diese Auffassung herangezogene Erscheinung, daß die dem Eis möglicherweise zuzuordnenden Interferenzen beim Trocknen teilweise verschwinden, bzw. bei Aufnahmen bei höherer Temperatur in Gegenwart von Wasser schwächer werden, sind ohne weiteres dadurch verständlich, daß das Diagramm der natürlichen Stärke einem Hydrat der Stärke entspricht, das durch Trocknung mehr oder weniger weit zerfällt und unter den Versuchsbedingungen nicht zu rekristallisieren vermag bzw., daß durch Temperaturerhöhung eine Zunahme der Gitterstörungen und damit Abnahme und Verbreiterung der äußeren Interferenzen auftritt. Der Effekt könnte auch noch durch allmählichen Übergang der bei tieferen Temperaturen beständigen Stärkemodifikation in die von Katz aufgefundene und als verkleisterte Stärke bezeichnete Stärkeform (*V*-Spektrum) erklärt werden. Bei derartigen Übergängen werden die schwächeren Interferenzen verhältnismäßig am stärksten in Mitleidenschaft gezogen, so daß das von Kolkmeijer und Favejee[1]) wiedergegebene Bild auch in diesem Sinne durchaus der Erwartung entsprechen würde.

[1]) Kolkmeijer, N. H. und Favejee, J. C. L., loc. cit., S. 230.

Die Löslichkeit von Deuterium und von Wasserstoff in festem Palladium. II.

Von

A. Sieverts und W. Danz.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 9. 36.)

Die Löslichkeiten von H_2 und D_2 in Palladium wurden zwischen 20° und 350° C bei verschiedenen Drucken gemessen. — Die durch kathodische Beladung mit D_2 bewirkte Widerstandserhöhung des Palladiums wurde untersucht.

Die Löslichkeiten von D_2 (und vergleichsweise H_2) in Palladium sind bisher nur zwischen 300° und 1100° gemessen worden[1]). Bestimmungen bei tieferen Temperaturen wurden nunmehr an passenden Mengen Palladiummohr durchgeführt. Die Ergebnisse sind für einen Gasdruck von 760 mm in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1. L_D und L_H = cm³ $D_2(H_2)$ (NTP) gelöst von 100 g Pd bei 760 mm Hg.

° C	180	200	220	240	260	280	300		320	340	350	400
L_D	170	156	144	134	128	122	114	(110)	107	104	100	(94)
L_H	—	261	228	208	191	178	168	(164)	159	147	142	(126)
$L_D : L_H$	—	0·60	0·63	0·64	0·67	$0{\cdot}68_5$	0·68	(0·67)	$0{\cdot}67_5$	0·71	0·71	(0·74)

Die älteren (eingeklammerten) Werte von Zapf passen sehr gut in die Reihe.

Von den unterhalb 200° vorhandenen Unterschieden zwischen den Löslichkeiten von D_2 und H_2 geben die 740-mm-Isobaren der Fig. 1 ein deutliches Bild. Der vom System $Pd-H$ hinlänglich bekannte Kurvenverlauf wiederholt sich bei D_2, aber bei erheblich tieferen Temperaturen. In einem kleinen Temperaturbereich ist die Löslichkeit von H_2 so viel größer als die von D_2 (bei 120°: 60 cm³ H_2 gegen 3 cm³ D_2/1·00 g Pd), daß eine praktische Ausnutzung dieses Unterschiedes wohl möglich scheint. — Die bisher gemessenen Isothermen bei 80°, 100° und 120° zeigen für D_2 und H_2 entsprechende Verschiedenheiten.

Bei kathodischer „Sättigung" mit D_2 wächst der elektrische Widerstand des Palladiums um etwa 92% (bei H_2 um 69%); bei

1) Sieverts, A. und Zapf, G., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 359. Gemessen wurde mit Palladiumdraht.

„Übersättigung" mit D_2 (wie mit H_2) sinkt der Widerstand unter den Höchstwert. Das quantitative Verhältnis zwischen der relativen Widerstandserhöhung des Metalls und der von ihm aufgenommenen D_2-Menge soll noch untersucht werden. Kathodisch mit D_2 beladene

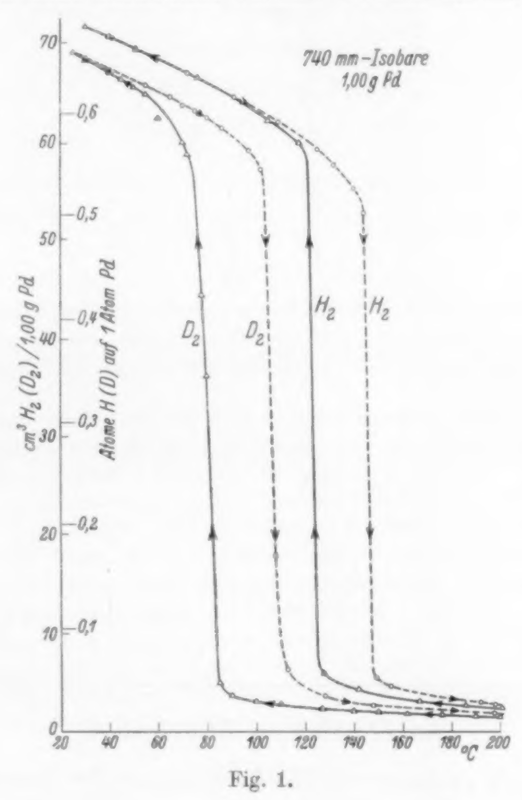


Fig. 1.

Palladiumdrähte gaben die gleichen Debye-Scherrer-Aufnahmen wie die mit H_2 beladenen. Die Gitterkonstanten der einander entsprechenden D- und H-haltigen Phasen sind also gleich oder doch nur sehr wenig voneinander verschieden.

Wir hoffen bald Weiteres über unsere Versuche berichten zu können.

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität.
30. August 1936.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 36. 1200.

Die Zähigkeiten von Gasgemischen und ihre Darstellung durch die gaskinetische Mischungsformel.

Von

Erich Schröer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 36.)

Es wird die aus der kinetischen Gastheorie folgende Formel für die Mischungszähigkeit zweier Gase:

$$\eta_{12} = \frac{\eta_1}{1 + \frac{n_2}{n_1} A_1} + \frac{\eta_2}{1 + \frac{n_1}{n_2} A_2}$$

einer Diskussion unterworfen in bezug auf die Möglichkeiten der Abweichungen von der linearen Mischungscharakteristik, und zwar die Formel als solche, wie auch die Ausdrücke A_1 und A_2 in bezug auf den Einfluß der sie zusammensetzenden Faktoren.

Das experimentelle Material wird einer Überprüfung unter den gewonnenen Gesichtspunkten unterzogen; es wird überall eine qualitative, in der Mehrzahl der Fälle sogar quantitative Übereinstimmung mit der Theorie erzielt. — Die in der theoretischen Diskussion ungewiß gebliebene Beantwortung der Frage, welcher Faktor f vor die Wurzel aus den SUTHERLAND-Konstanten zu setzen ist, konnte mit Zuhilfenahme der neueren LONDONschen Theorie von der VAN DER WAALSschen Anziehung, mit $f \approx 0{\cdot}95$ beantwortet werden; der ältere, niedrigere Wert 0·733 (JUNG und SCHMICK) ist dagegen mit der Erfahrung unvereinbar.

Gründe für die Wirksamkeit von Dipolanziehung konnten im bisher vorliegenden Material nirgends entdeckt werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß bei zwei Mischungspaaren, deren beide Komponenten Dipolgase sind, geringe Temperatur- und Druckeffekte auftreten, die hierdurch gedeutet werden könnten.

Einleitung.

Vor einiger Zeit teilte ich ein einfaches Verfahren zur Messung von Zähigkeiten mit[1]), das auf dem Kugelfall in genau zylindrischen (K-P-G)-Glasrohren beruht, und das unter anderem besonders zur Messung der Zähigkeit sehr aggressiver Gase geeignet sein mußte. Ich habe damit die Zähigkeit der $NO_2-N_2O_4$-Gasmischungen gemessen, um aus den Mischungskurven die Zähigkeiten der reinen Komponenten durch Extrapolation zu gewinnen. Überraschenderweise ergab sich, daß die Mischungskurve eine Abweichung nach kleineren, als aus der Additivität sich ergebenden Werten, aller Wahrscheinlichkeit nach sogar ein Minimum besitzt. Diese Beobachtung erschien vom sonst bekannten Verhalten so abweichend, daß ich den Entschluß faßte, eine Kontrolle durch eine andere Methode erfolgen zu lassen, bei der zudem eine hier mögliche Komplikation, nämlich eine Kondensation im kapillaren Spalt, vermieden wird; ich werde hierüber demnächst berichten.

[1]) Chem. Fabrik 7 (1934) 113.

Beim Literaturstudium fand ich keine **direkten** Hinweise, daß Gasgemische Minima aufweisen; im Gegenteil findet man meist mehr oder weniger direkt die Ansicht vertreten, daß außer additivem Verlauf nur Abweichungen nach größeren Werten vorkommen können. Jedoch fand ich Zahlenmaterial, das bei der Auswertung Beispiele für Abweichungen nach kleineren Werten liefert, ohne daß die Beobachter diese an sich nicht unwesentliche Tatsache als solche betont hätten[1]).

Zur Darstellung der Zähigkeiten der Gasgemische ist von W. SUTHERLAND[2]) eine aus der kinetischen Theorie der Gase folgende Mischungsformel aufgestellt und von J. P. KUENEN[3]) weiter entwickelt worden. Da die Ansichten über Wert und Leistungsfähigkeit dieser Formel sehr unterschiedlich sind[4]), erschien eine allgemeinere Diskussion der Gleichung, sowie ein Vergleich mit dem jetzt reichlicher gewordenen Zahlenmaterial angebracht und nützlich zu sein. — In den folgenden Abschnitten I und II wird diese durchgeführt.

I.

Die Vorstellungen der kinetischen Theorie der Gase für kugelförmig vorzustellende Moleküle führen zu einer Theorie der Gaszähigkeit, die bis auf den Faktor, der die Einflüsse der Molekularattraktion enthält (SUTHERLAND-Konstanten), ohne weiteres ungelöste Problematik zu sein scheint, und die zu einer in völliger Übereinstimmung mit der Erfahrung stehenden Formel führt, wenn man diesen Faktor aus der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit und als Temperaturfunktion bestimmt. Eine Ausdehnung der Theorie auf Gasmischungen muß daher — unter gewissen, weiter unten gemachten Vorbehalten — die Zähigkeit dieser Gasmischungen darstellen können.

Die Formel lautet für die Mischungszähigkeit η_{12} der Mischung des Gases **1** (mit der Zähigkeit η_1 und der Molzahl n_1) und des Gases **2** (mit der Zähigkeit η_2 und der Molzahl n_2):

$$\eta_{12} = \frac{\eta_1}{1 + \frac{n_2}{n_1} A_1} + \frac{\eta_2}{1 + \frac{n_1}{n_2} A_2}, \qquad (1)^{5)}$$

---

[1]) TRAUTZ und Mitarbeiter, Ann. Physik (5) **2** (1929) 743; **5** (1930) 561.
[2]) SUTHERLAND, W., Philos. Mag. (5) **40** (1895) 421. [3]) KUENEN, I. P., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden, Suppl. **34** a. [4]) TRAUTZ und WEIZEL, Ann. Physik **78** (1925) 357. TRAUTZ und NARATH, Ann. Physik **79** (1926) 664, besonders hegen Zweifel, weil sie nur mit negativen SUTHERLANDschen Konstanten C_{12} auskommen. [5]) Für η_1 und η_2 sind natürlich auch die theoretischen Formelausdrücke aus der kinetischen Gastheorie einführbar; doch bedeutet dies erstens eine wesentliche Komplizierung des Formelausdruckes, und bringt zweitens die von der Seite der Theorie herrührende noch geringe Unsicherheit der Zahlenfaktoren herein. — Übrigens ist diese Formel nicht die einzige Möglichkeit zu einer Darstellung der Mischungszähigkeiten zu gelangen: vgl. D. ENSKOG (Kinetische Theorie

worin A_1 und A_2 folgende Bedeutung haben:

$$A_1 = \underbrace{\left(\frac{\sigma}{s_1}\right)^2}_{\text{I}} \cdot \underbrace{\frac{1 - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \Theta}{0{\cdot}797} \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2\,m_2}}}_{\text{II}} \cdot \underbrace{\frac{\gamma_{12}}{\gamma_1}}_{\text{III}},$$

$$A_2 = \underbrace{\left(\frac{\sigma}{s_2}\right)^2}_{\text{I}} \cdot \underbrace{\frac{1 - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \Theta}{0{\cdot}797} \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2\,m_1}}}_{\text{II}} \cdot \underbrace{\frac{\gamma_{12}}{\gamma_2}}_{\text{III}},$$

$$\Theta = \frac{m_1}{2\,(m_1 + m_2)} + \frac{1}{4}\,\frac{m_1^2}{\sqrt{m_2} \cdot \sqrt{(m_1 + m_2)^3}} \ln \frac{\sqrt{m_1 + m_2} + \sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2} - \sqrt{m_2}}.$$

s = Stoßdurchmesser, $\sigma = \frac{s_1 + s_2}{2}$, m = Masse, $\Theta = f(m_1, m_2)$, $\gamma = 1 + \frac{C}{T}$, C = SUTHERLAND-Konst.

(Tabelle für Θ bei JUNG und SCHMICK[1].)

Die Formel enthält die Einflüsse der Durchmesserunterschiede im Faktor I, der Massenunterschiede im Faktor II und die der Anziehung bzw. Abstoßung der Moleküle im Faktor III. — Die oben erwähnten Vorbehalte für ihre Gültigkeit sind:

1. Die Gasmoleküle verhalten sich wie starrelastische, von einem Kraftfeld (Kraftgesetz $k \cdot r^{-s}$) umgebene Kugeln. Durch die Mischung wird hieran nichts geändert; als mittlerer Stoßquerschnitt gilt das arithmetische Mittel; was hieran falsch ist, erfährt seine Korrektur in den Faktoren II und III.

Wir setzen weiterhin voraus, daß der Moleküldurchmesser bei hohen Temperaturen nicht Null, sondern einem Grenzwert zustrebt (SUTHERLAND).

2. Die Wirkung des Massenunterschiedes wird in der Persistenz der Geschwindigkeit gesehen; diese wird auf Grund der Voraussetzungen von 1. berechnet.

3. Zwischen den Partnern sind chemische Kräfte und Wirkungen ausgeschlossen. Ob im übrigen der Energieaustausch im Stoß in Freiheitsgraden behindert ist oder nicht, spielt hier keine Rolle, da es sich bei der Zähigkeit um Gleichgewichtszustände handelt (anders aber bei der Wärmeleitfähigkeit).

---

der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen. Diss. Upsala 1917), der unter Fortführung der Ansätze von S. CHAPMAN (Trans. Roy. Soc. Canada (A) **211** (1912) 433) mit Zuhilfenahme der Diffusionskoeffizienten eine vollständige Formel gewinnt, die jedoch eine Beobachtungsgröße und zwei Konstanten mehr erfordert.

Daß das Verhältnis der Molzahlen: $n_1 : n_2 = n$ statt des Molenbruches $n_1/n_1 + n_2$ bzw. $n_2/n_1 + n_2$ gewählt wird, hat seine logische Begründung darin, daß die Zähigkeiten von den absoluten Massen unabhängig sind, und seine praktische, daß die rechnerischen Operationen (siehe weiter unten) sich einfacher gestalten.

[1]) JUNG und SCHMICK, Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 147.

4. Die potentielle Energie der Moleküle im Stoß wird durch die SUTHERLAND-Konstante dargestellt; doch bleiben wir uns des halbempirischen Charakters dieser Konstanten bewußt. Besondere Voraussetzungen über C_{12} erfordert die Formel nicht. (Dieser Punkt wird jedoch das Wesentliche einer speziellen Diskussion bilden.)

Wir wollen zunächst in die allgemeine Diskussion der Mischungsgleichung eintreten, da uns die Ergebnisse hiervon die Diskussion der A-Ausdrücke erleichtern werden; selbstverständlich erstreckt sich diese auf die Abweichungen vom additiven Verlauf. Wenn α die relative Abweichung der Mischungszähigkeit η_{12} vom additiven Wert $\overline{\eta_{12}}$ bezeichnet, so ergibt die Einführung in die Mischungsformel:

$$\eta_{12} = \frac{n\eta_1 + \eta_2}{n+1}(1+\alpha) = \frac{n\eta_1}{n+A_1} + \frac{\eta_2}{1+nA_2}. \tag{1a}$$

$$n = n_1/n_2.$$

Soweit α nur dem Vorzeichen nach bestimmt werden soll, kann aus (1a):

$$\frac{(n\eta_1+\eta_2)(n+A_1)(1+nA_2)}{n}\cdot\alpha = \eta_1(1+nA_2)(1-A_1) + \eta_2(n+A_1)(1-A_2)$$

gewonnen werden; der Bruchfaktor vor α ist stets positiv, da A_1 und A_2 immer positive Größen sind, wir bezeichnen ihn mit β:

$$\beta\cdot\alpha = \eta_1(1+nA_2)\cdot\mathbf{[1-A_1]} + \eta_2(n+A_1)\cdot\mathbf{[1-A_2]}. \tag{2}$$

Die Gleichung (2) kann nun zur Diskussion zwischen α ($\gtreqless 0$) und den Größen A_1 und A_2 benutzt werden; das Vorzeichen von α hängt nur von den fettgedruckten Klammerausdrücken ab.

Wenn $A_1 = A_2 = 1$ ist, dann ist $\alpha = 0$ und $\eta_{12} = \overline{\eta_{12}}$.

Wenn A_1 und $A_2 < 1$ ist, dann ist $\alpha > 0$ und $\eta_{12} > \overline{\eta_{12}}$.

Wenn A_1 und $A_2 > 1$ ist, dann ist $\alpha < 0$ und $\eta_{12} < \overline{\eta_{12}}$.

Wenn ein A-Wert $>$ oder $<$ 1 ist, kann keine allgemeine Aussage über den Wert von α gemacht werden; die Frage, ob eine Abweichung und welche nun eintritt, hängt auch vom Verhältnis der η-Werte ab. Es können daher nur noch Sonderfälle diskutiert werden:

$$\eta_1 = \eta_2.$$

Dieser Fall ist von JUNG und SCHMICK[1]) schon diskutiert worden; er ist in der Natur nicht sonderlich oft verwirklicht. Wir kommen sofort zu der einfachen Diskussionsformel und im übrigen zu den gleichen Ergebnissen wie JUNG und SCHMICK:

$$\beta\cdot\alpha = (1 - A_1 A_2). \tag{3}$$

[1]) JUNG und SCHMICK, Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 130.

Wenn $A_1 A_2 = 1$ ist, dann ist $\alpha = 0$ und $\eta_{12} = \overline{\eta_{12}}$.

Wenn $A_1 A_2 < 1$ ist, dann ist $\alpha > 0$ und $\eta_{12} > \overline{\eta_{12}}$ (positives Extremum).

Wenn $A_1 A_2 > 1$ ist, dann ist $\alpha < 0$ und $\eta_{12} < \overline{\eta_{12}}$ (negatives Extremum).

Man wird nun leicht zu dem Gedanken gedrängt, daß der Wert des Produktes von $A_1 \cdot A_2$ auch in der allgemeinen Diskussion eine entscheidende Bedeutung habe; doch ist das nicht der Fall, wenn auch $A_1 \cdot A_2 = 1$ um so mehr die Grenze zwischen beiden Abweichungen bilden wird, je näher die Bedingung $\eta_1 = \eta_2$ erfüllt ist; je mehr sich jedoch die η-Werte voneinander unterscheiden, um so mehr kommen deren Einflüsse hinein, und zwar treten bei großen Unterschieden in den η-Werten auch negative Abweichungen ($\eta_{12} < \overline{\eta_{12}}$) schon bei $A_1 \cdot A_2$-Werten < 1 auf (vgl. Tabelle 2).

Jung und Schmick (loc. cit.), die sich mit dieser Frage ebenfalls beschäftigten, kommen zu dem offenbar unrichtigen Schluß:

„Im allgemeinen Fall $\eta_1 \neq \eta_2$, geben die Ungleichungen die Bedingungen für das Auftreten eines relativen Maximums oder Minimums“[1]).

Man kann sich für diesen Punkt die Diskussion noch etwas erleichtern, wenn man bestimmte Werte $n_1 : n_2$, z. B. $= 1$ wählt. Soll dann $A_1 \cdot A_2 = 1$ sein, so wird aus (2):

$$\beta \cdot \alpha = (\eta_1 - \eta_2)\ [A_2 - A_1]. \tag{4}$$

Es wird festgesetzt: $\eta_1 > \eta_2$; dann hängt das Vorzeichen von der Differenz $A_2 - A_1$ ab, und es ist $\alpha > 0$, wenn zum größeren η-Wert der kleinere A-Wert gehört; $\alpha < 0$, wenn ihm der größere A-Wert zugeordnet ist.

Auch für $A_1 \cdot A_2 \neq 1$ gibt die Formel (4) für folgende Gasmischungen noch die richtige Aussage:

Mischung	$A_1 \cdot A_2$	Vorzeichen von α	Mischung	$A_1 \cdot A_2$	Vorzeichen von α
$CO_2 - C_3H_8$	1·052	—	$NH_3 - CH_4$	0·9523	+
$C_2H_4 - O_2$	0·9935	—	$Ne - Ar$	0·931	—
$CO_2 - O_2$	0·992	—	$He - Ne$	0·745	+
$NH_3 - C_2H_4$	0·9838	+	$He - Ar$	0·584	+
$Ne - C_2H_4$	0·9623	—	$He - NH_3$	0·4832	+
$H_2 - He$	0·9650	—	$H_2 - CO_2$	0·3778	+

[1]) Jung und Schmick wollen unter relativem Maximum bzw. Minimum positive bzw. negative Abweichungen vom additiven Wert verstanden wissen.

eine unrichtige Aussage bei:

Mischung	$A_1 \cdot A_2$	Vorzeichen von a
NH_3-O_2	0·8505	+
NH_3-N_2	0·8469	+
$H_2 \quad -C_3H_8$	0·4245	+

Wir wollen jetzt untersuchen, unter welchen Bedingungen absolute Extrema auftreten.

Aus der Ableitung der aus (1) hervorgehenden Gleichung

$$\eta_{12} = \frac{n\eta_1}{n + A_1} + \frac{\eta_2}{1 + nA_2} \quad (n = n_1/n_2;\ \eta_1 \geqq \eta_2) \tag{1a}$$

nach n folgt als Bedingung für ein Extremum:

$$\frac{\eta_1/\eta_2 - A_1 \cdot A_2}{\eta_2/\eta_1 - A_1 \cdot A_2} > 0;$$

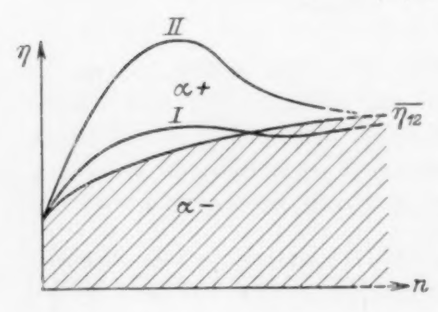
es sei $\eta_1/\eta_2 = \varkappa$; dann muß entweder $A_1 \cdot A_2 < 1/\varkappa$ (da $\varkappa \geqq 1$ ist, so muß $A_1 \cdot A_2$ nicht nur < 1, sondern $< 1/\varkappa$ sein), oder $A_1 \cdot A_2 > \varkappa$ (und damit auch > 1) sein.

Welcher Fall dem Maximum und welcher dem Minimum zuzuordnen ist, ersieht man einfacher als aus der zweiten Ableitung aus dem experimentellen Befund. Man stellt fest: Absolute Maxima treten nur auf, wenn $A_1 \cdot A_2 < 1$ ist, d. h. der Fall: $A_1 \cdot A_2 < 1/\varkappa$ entspricht dem absoluten Maximum, der andere, $A_1 \cdot A_2 > \varkappa$, dem absoluten Minimum.

Ein Absinken der $A_1 \cdot A_2$-Produkte unter den $1/\varkappa$-Wert wird häufig erreicht (vgl. die Tabelle 2, Spalte „$A_1 \cdot A_2$" und „$1/\varkappa$"), absolute Maxima sind daher nicht selten. Jedoch steigt erfahrungsgemäß $A_1 \cdot A_2$ nicht viel über 1; die Aussichten für absolute Minima sind daher gering.

Zur Frage der Wendepunkte bilden wir die zweite Ableitung:

$$\frac{d^2\eta_{12}}{dn^2} = \frac{2A_2^2\eta_2}{(1 + nA_2)^3} - \frac{2A_1A_2}{(n + A_1)^3}.$$



Im allgemeinen sind Wendepunkte zugelassen. Aus der erfahrungsmäßigen Tatsache, daß, wenn $a > 0$ ist, es dies auch für alle n-Werte ist und umgekehrt, folgern wir, daß keine derartigen Wendepunkte vorhanden sind, daß a von $+$ - zu $-$ -Werten oder umgekehrt wechselt (Kurve I).

Wohl aber treten Wendepunkte, wie in Kurve II gezeigt, auf; z. B. bei der Mischung $H_2-C_3H_8$.

Die Wendepunktsbedingung ist:

$$n = \frac{\eta_1 - \sqrt[3]{(A_1 A_2)^2 \cdot \eta_1^2 \cdot \eta_2}}{-A_1 \cdot A_2 \eta_1 + \sqrt[3]{(A_1 A_2)^2 \cdot \eta_1^2 \cdot \eta_2}}.$$

Bezeichnen wir den $\sqrt{\ }$-Ausdruck mit a, so wird n nur positiv, wenn $\eta_1 \gtreqless a \gtreqless A_1 A_2 \eta_1$ ist (erfüllt bei $H_2-C_3H_8$); wogegen für

$$\eta_1 > a,\ A_1 A_2 \eta_1 > a \qquad \text{und} \qquad \eta_1 < a,\ A_1 A_2 \eta_1 < a$$

n negativ wird, d. h. Wendepunkte nicht auftreten; ebenso treten im Fall $A_1 \cdot A_2 = 1$ keine Wendepunkte auf.

Für den Sonderfall: $\eta_1 = \eta_2$ wird die Bedingung

$$n = \frac{1 - (A_1 A_2)^{2/3}}{1 - (A_1 A_2)^{-1/3}},$$

also $n < 0$, wie man auch erfahrungsgemäß hier keine Wendepunkte feststellt.

Wir gehen nun zur Diskussion der A-Ausdrücke über. Diese bestehen aus drei Faktoren (siehe S. 163), die verschiedene Einflüsse hineinbringen. Der erste, I, berücksichtigt die Effekte, die sich aus der Verschiedenheit der Durchmesser ergeben. Den „richtigen" Durchmesser angeben zu können, scheint hierbei das einzige Problem zu sein. Wir können zunächst eine obere Grenze ziehen: Die benutzten Durchmesser müssen kleiner sein als die Abstände s_0, bei denen die gegenseitige, potentielle Energie $= 0$ ist. Die Werte hierfür sind nach K. Wohl[1]) berechenbar. Es erfolgen keine Widersprüche mit der Erfahrung. Je steiler die Potentialkurve, um so geringer wird der Abstand von diesem Wert. — Kennt man die potentielle Energie im Stoß, so kann man aus der Potentialkurve den zugehörigen s-Wert ablesen. Der für den vorliegenden Zweck günstigere und unmittelbarste Weg dürfte sein, den richtigen s-Wert aus der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit zu ermitteln. (Bei der Darstellung der Temperaturabhängigkeit bleibt C-, bzw. seine T-Funktion die einzige, theoretisch nicht vollbestimmte Größe, sie ist also etwas „Anpassungskonstante"; infolgedessen bleibt auch unbestimmt, was alles in ihr untergebracht ist.)

Unsere Bestimmungsgleichung für s lautet also:

$$s_T^2 = \frac{0{,}7063 \cdot \sqrt{M} \cdot 10^{-2}}{\gamma_T \cdot \eta_T \cdot \sqrt{T}}\ \text{Å}.$$

1) Wohl, K., Z. physik. Chem. (B) 14 (1931) 36.

Die sich aus den b-Werten der Zustandsgleichung ergebenden s-Werte sind in einer Zahl von Fällen hiervon nicht weit entfernt, wären also auch verwendbar; so kann daher der Vorwurf nicht treffen, die Durchmesser seien „ausgesucht“[1]).

Der Faktor II enthält die Einflüsse der Massenunterschiede. Die Diskussion hierüber dürfte ziemlich abgeschlossen sein, zugunsten einer Ansicht, daß durch ihn die Einflüsse in erster Näherung wohl richtig erfaßt sind[2]).

Da weiterhin ernsthafte Gründe für den oben gemachten Vorbehalt 1 nicht bestehen, so drängt sich die ganze verbleibende Problematik und Diskussion in den Faktor III, der nun alle Einflüsse außer den vorgenannten erfassen muß. Hierzu verwenden wir die SUTHERLAND-Konstante, von denen wir annehmen, daß sie die potentielle Energie im Stoß erfassen, die aber vielleicht auch noch mehr enthalten, da wir sie ja als halbempirische Größen einführen.

Als sicher kann heute gelten, daß die SUTHERLAND-Konstanten nicht temperaturunabhängig sind. Wenn man über den zu jeder Temperatur gehörenden C-Wert oder über die Temperaturfunktion verfügt, so ist eine halbempirische Formel für die Gaszähigkeit mit praktisch vollständigem Anschluß an die Erfahrung gewährleistet. Schwieriger liegt das Problem der γ_{12}- bzw. C_{12}-Werte. Für Kraftgesetze wie das der Gravitation oder das COULOMBsche wäre $C_{12} = \sqrt{C_1 \cdot C_2}$ zu setzen. Jedoch kann dieser Ansatz nicht zutreffend sein, es muß $C_{12} = f \cdot \sqrt{C_1 \cdot C_2}$ sein, wobei $f < 1$ ist[3]); jedoch ist $f = 0{\cdot}733$[4]) nicht annehmbar, erstens, was die Begründung dieses Wertes anbelangt: es ist weder die SUTHERLAND-Konstante der Wechselwirkungsenergie eines Dipols auf einen Quadrupol ($C_{12} \approx E_{DQ}$) ungefähr gleich anzusetzen[5]), noch sind die damit angestellten Betrachtungen für $A \equiv 1$ verbindlich, weil die Polabstände in Di- und Quadrupolen unzulässigerweise ganz allgemein einfach als gleich angesetzt werden; zweitens steht dieser Ansatz gar nicht in Einklang mit der Erfahrung: vgl.

---

[1]) Bei den bisher untersuchten Beispielen möchte ich im Gegensatz zu TRAUTZ und NARATH (Ann. Physik **79** (1926) 637), außer vielleicht beim Propan, nicht an einen Einfluß der Gestalt des Moleküls glauben. [2]) KUENEN, J. P., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden (a) **34**. Ferner JEANS, Dynamische Theorie der Gase. 1926, 351, 399. [3]) Vgl. LONDON, Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 235. [4]) JUNG und SCHMICK, loc. cit. [5]) Wir wissen vielmehr heute (LONDON), daß der Anteil der Dipol- und in noch höherem Maße der Quadrupolkräfte an der VAN DER WAALSschen Anziehung gering ist.

Tabelle 2, Beispiele 21d und 22d. — Wir kennen jedoch das Abstandsgesetz der VAN DER WAALSschen Anziehung (LONDON):

$$\varepsilon = k a_1 / R^6$$

und wissen, daß für die Attraktionskonstanten die Ungleichung $k a_1 \cdot k a_2 \geqq k a_{12}^2$ bestehen muß.

Die Kräfte in einer Mischung werden also für die ungleichartigen Moleküle unter dem geometrischen Mittel der reinen Komponenten liegen [1]).

Was uns interessiert, sind die Integrale der Wechselwirkungsenergien von s_T bis ∞, sie sind:

$$\varepsilon_{11} = k a_1 / s_1^6; \quad \varepsilon_{22} = k a_2 / s_2^6; \quad \varepsilon_{12} = k a_{12} / \sigma^6.$$

Bei Kräften, wie sie hier vorliegen, muß

$$\varepsilon_{12} < \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} \tag{5}$$

sein.

Wenn $s_1 \neq s_2$ ist, so ist $\sigma^{12} > (s_1 \cdot s_2)^6$. Dann würde die obige Ungleichung erfüllt, auch wenn die Attraktionskonstanten das geometrische Mittel wären, so daß man noch keinen weiteren Schluß ziehen kann, als in dem Fall, daß sie größer wären: dann läge etwas anderes vor, etwa chemische Bindung. Da jedoch C und ε dasselbe messen, also Proportionalität bestehen muß, so können wir insofern eine Prüfung vornehmen, daß wir feststellen, ob die Ungleichung (5) erfüllt wird, bzw. welcher Faktor hierzu anzubringen wäre. Ich habe unter Verwendung der Ergebnisse der Tabelle 2 die Ausdrücke $\sqrt{k a_1 \cdot k a_2} \approx \sqrt{C_1 \cdot s_1^6 \cdot C_2 \cdot s_2^6}$ und $k a_{12} \approx C_{12} \cdot \sigma^6$ berechnet. Sie sind in der Tabelle 1 eingetragen.

Es zeigt sich, daß immer $k a_{12} > \sqrt{k a_1 k a_2}$ ist, was also bedeutet, daß der Ansatz: $C_{12} = \sqrt{C_1 C_2}$ nicht zutreffend sein kann. In der Spalte „f" ist nun derjenige Faktor angegeben, der mindestens anzusetzen wäre, damit Gleichheit erreicht wird. Es gruppieren sich alle Werte ganz gut um das Mittel: $f = 0{\cdot}961$ außer dem Beispiel Nr. 12: $H_2 - C_3H_8$; es ist hier natürlich möglich, daß die Voraussetzung eines kugelförmigen Moleküls, für das C_3H_8 nicht mehr zu rechtfertigen ist; es kann aber auch sein, daß die Konstanten (s und C) noch zu ungenau bekannt sind. Wir nehmen zunächst einmal einen Faktor $f = 0{\cdot}95$ an; die Erfolge bei der Verwendung dieses Faktors

[1]) Die Größe der Abweichung ergibt sich aus der Entfernung der charakteristischen Spektralbereiche der beiden Molekülarten.

Tabelle 1.

Gemisch Nr.	Gas 1	Gas 2	T	$s \cdot 10^8$	$\sigma \cdot 10^8$	C	$\sqrt{ka_1 \cdot ka_2} \cdot 10^{48}$	$ka_{12} \cdot 10^{48}$	f
	H_2		293	2·277		83			
7		He		1·805	2·041	83	5760	6140	0·938
9		NH_3	293	2·525	2·401	503	38790	39150	0·991
	H_2			$2{\cdot}251_5$		83			
11		CO_2	300	$3{\cdot}172_6$	2·712	240	51440	56140	0·916
12		C_3H_8		$3{\cdot}375_6$	$2{\cdot}813_5$	267 (?)	124600	165400	0·753
	He			$1{\cdot}805_3$		83			
13		Ne	293	$2{\cdot}222_5$	2·014	61	4597	4748	0·968
14		Ar		$2{\cdot}802_5$	2·304	147 (?)	14300	16520	0·866
	Ne		293	$2{\cdot}222_5$		61			
16		Ar		$2{\cdot}802_5$	$2{\cdot}512_5$	147	22880	23820	0·961
	N_2		300	3·003		103			
17 a		C_2H_4		3·406	3·205	240	168200	170500	0·986
	N_2		550	2·292		103·9			
17 b		C_2H_4		2·558	2·425	241·4	31910	32190	0·992
	O_2		293	$2{\cdot}838_4$		126			
18		C_2H_4		$3{\cdot}464_4$	$3{\cdot}151_4$	236	164000	168900	0·971
	NH_3			2·525		503			
19		N_2		3·042	$2{\cdot}783_5$	103	103100	105900	0·975
20		O_2	293	$2{\cdot}838_4$	$2{\cdot}681_7$	126	92670	93630	0·990
21		CH_4		$3{\cdot}086_5$	$2{\cdot}805_7$	174	140000	144300	0·971
22		C_2H_4		$3{\cdot}464_4$	$2{\cdot}994_5$	236	230600	248400	0·928
	CO_2		300	$3{\cdot}172_6$		240			
23		C_3H_8		$4{\cdot}185_4$	3·679	267	592700	627600	0·944
	CO_2		289	3·1928		240			
25		SO_2		$3{\cdot}288_7$	$3{\cdot}240_8$	416	365800	366100	0·999
								Mittel:	0·961

werden weiter unten untersucht; er wird natürlich nur bei solchen einen erheblicheren Einfluß haben, wo es sich um größere C-Werte handelt; in allen anderen Fällen wird er nur geringe Korrekturen veranlassen können[1]).

Wir wollen die Diskussion damit abschließen, daß wir das Zusammenwirken der Faktoren betrachten. Nach dem oben Ausgeführten müßten wir Antworten auf die Fragen, wann wird $A_1 = A_2 = 1$ und wann $A_1 A_2 = 1$, suchen, mit anderen Worten, wann können wir linearen Verlauf der Mischungskurve erwarten und wann nicht. Jedoch können hierauf keine genauen Antworten gegeben werden, da durch die Vielzahl der Faktoren dieser Zustand durch alle mög-

[1]) Daß tatsächlich $\sqrt{ka_1 \cdot ka_2} \geqq ka_{12}$ sein muß, ersehe man aus der folgenden kleinen Zusammenstellung, in der einige erreichbare ka-Werte aus Wohl (Z. physik.

lichen Kompensationen erreicht werden kann. — Es lohnt sich aber, den Effekten nachzuspüren, die durch große Unterschiede in einer Eigenschaft eintreten können.

Liegen große Unterschiede in den Massen vor (im übrigen sollen die Faktoren I und III ≈ 1 sein), so sind: a) sehr erhebliche Effekte bei großen Unterschieden der Massen und b) immer positive Abweichungen zu erwarten, da die $A_1 \cdot A_2$-Produkte um so kleiner werden, je größer die Unterschiede werden; je kleiner jedoch dieses Produkt wird, um so erheblicher wird die positive Abweichung.

Den umgekehrten Einfluß haben große Unterschiede in den Durchmessern. Diese bringen, die Faktoren II und III ≈ 1 angenommen, theoretisch das Produkt $A_1 \cdot A_2$ sehr bald über den Wert 1 erheblich hinaus und erzeugen damit Minima-Charakteristiken (bei $s_1 : s_2 = 1 : 2$ schon $A_1 \cdot A_2 = 1{\cdot}26$).

Schließlich wirken sich Unterschiede in den SUTHERLAND-Konstanten, diese wieder für sich allein genommen, immer so aus, daß das Produkt $A_1 \cdot A_2$ um so kleiner wird, je größer die Unterschiede werden. Dieser Einfluß wird noch verstärkt, wenn ein Ansatz $C_{12} < \sqrt{C_1 C_2}$ gebraucht wird; das Umgekehrte würde natürlich ein Ansatz $C_{12} > \sqrt{C_1 C_2}$ bewirken.

Den nach Ausbildung positiver Abweichungen strebenden Faktoren II und III ist somit nur der Einfluß des Faktors I entgegengesetzt, solange $C_{12} \leqq \sqrt{C_1 C_2}$ angesetzt wird.

Chem. (B) **14** (1931) 51) und LONDON (Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 248) verglichen sind mit den ka_{12}-Werten nach der einfachen Formel:

$$ka_{12} = \frac{3}{2} \frac{V_{D_1} \cdot V_{D_2}}{V_{D_1} + V_{D_2}} \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 .$$

(V_D = Spannung, die der Hauptfrequenz in der Dispersionsformel entspricht; α = Polarisierbarkeit.)

Gas-Paare	$ka \cdot 10^{48}$	$\sqrt{ka_1 \cdot ka_2} \cdot 10^{48}$
He ... He	0·76	
Ne ... Ne	2·93	
He ... Ne	1·5	1·49
He ... He	0·76	
Ar ... Ar	34·6	
He ... Ar	5·06	5·14
Hg ... Hg	159	
Ar ... Ar	34·6	
Hg ... Ar	70·0	74·2

Gas-Paare	$ka \cdot 10^{48}$	$\sqrt{ka_1 \cdot ka_2} \cdot 10^{48}$
Ne ... Ne	2·93	
Ar ... Ar	34·6	
Ne ... Ar	9·89	10
Ne ... Ne	2·93	
$O_2 \ldots O_2$	27·2	
$Ne \ldots O_2$	8·6	8·9

II.

Für die Diskussion des experimentellen Materials betrachten wir zunächst die Fälle, bei denen A_1 und A_2 dadurch bestimmte Werte annehmen, daß Gaspaare in einer oder mehreren Eigenschaften übereinstimmen, wie Masse, Zähigkeit, Durchmesser, Sutherland-Konstante. Die nachstehende Zusammenstellung unterrichtet über die Auswahl, die sich an einigermaßen untersuchten, reinen Gasen bietet, die jedoch als Mischungspaare noch nicht alle untersucht sind.

Gaspaare mit gleicher Zähigkeit bzw. gleichen Massen ($T = 273$).

Gas	Masse	Zähigkeit	Durchmesser	C	Bemerkung über $A_1 A_2$	α
N_2	28	1665	3·141	103	$A_1 = A_2 = 1$	0
CO			3·113	101		
CO_2	44	1360	3·259	263	$A_1 = A_2 = 1$	0
N_2O			3·268	260		
Ar	39·9	2110	2·902	142	$A_1 \neq A_2 \neq 1$	nicht
X	130·2		3·467	252	$A_1 \cdot A_2 < 1$	vermessen
H_2S	34	1154	3·127	330	$A_1 \neq A_2 \neq 1$	nicht
COS	60	1135	3·602	331	$A_1 \cdot A_2 = 1$	vermessen
N_2; CO	28	1665	3·13	102	$A_1 \neq A_2 \neq 1$	negativ
C_2H_4		961	3·61	236	$A_1 \cdot A_2 < 1$	
CO_2; N_2O	44	1360	3·26	261	$A_1 \neq A_2 \neq 1$	negativ
C_3H_8		752	4·37	267	$A_1 \cdot A_2 > 1$	
H_2O	18	(870)	2·15	(961)		nicht
CH_4		1024	3·33	164	$A_1 \neq A_2 \neq 1$	vermessen
NO	30	1770	3·00	128	$A_1 \cdot A_2 > 1$ (?)	nicht
C_2H_6		850	3·78	252		vermessen

Wir können vorerst nur feststellen, daß, wenn von den vier Parametern: Zähigkeit, Masse, Durchmesser, Sutherland-Konstante bei einem Paar drei übereinstimmen, es auch der vierte tut, was übrigens eine notwendige Folge ist; die Mischungscharakteristiken sind dann rein additiv. — Im Falle $H_2S - COS$ ist eine interessante Kompensation des Masseneffektes durch den Durchmessereffekt zu erwarten; der Fall ist leider nicht vermessen.

Für die weitere Prüfung müssen wir jetzt beliebige, in allen Parametern unterschiedene Beispiele verwenden. Von den etwa 60 vermessenen Gasmischungen habe ich die der vorangehenden Zusammen-

stellung durchgerechnet, sowie die folgender Gaspaare: H_2-O_2, H_2-He, H_2-NH_3, H_2-CO_2, $H_2-C_3H_8$, $He-Ne$, $Ne-Ar$, $He-Ar$, $N_2-C_2H_4$, $O_2-C_2H_4$, NH_3-N_2, NH_3-O_2, NH_3-CH_4, $NH_3-C_2H_4$, CO_2-SO_2, $CO_2-C_3H_8$, CH_3Cl-SO_2, $(CH_3)_2O-SO$; das sind insgesamt 22 Paare. Ich glaube, daß die noch verbliebenen Paare keine unerwarteten Ergebnisse bringen würden. Ich habe daher vorerst auf die Durchrechnung verzichtet.

Die Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich in der Tabelle 2.

Abgesehen von der Feststellung, daß Übereinstimmung, wenn auch nicht überall quantitativ, so doch wenigstens qualitativ vorhanden ist (und mehr kann man bei der nicht allzu hoch zu veranschlagenden Genauigkeit der Zähigkeitsmessungen nicht verlangen), finden wir die Erwartungen vom Schluß des vorigen Abschnittes bestätigt und gewinnen noch einige weitere Einsicht:

Große Abweichungen von der Additivität (α mehr als einige Prozente) finden sich nur bei großen Unterschieden der Massen. Diese von Trautz und Weizel[1]) noch sehr in Zweifel gezogene Folgerung kann heute wohl mit völliger Sicherheit bejaht werden. Die Effekte erreichen für α Beträge bis zu 40%; bei einigen noch nicht untersuchten Beispielen sind noch größere zu erwarten. Sie sind immer positiv. Aus der durchweg guten Übereinstimmung in Fällen, wo die Abweichung vorwiegend dem Massenunterschied zuzuschreiben ist (H_2-O_2, $He-Ne$), kann im übrigen geschlossen werden, daß dieser Einfluß im Faktor II durch die erste Näherung schon recht gut erfaßt ist.

Beispiele für die Wirkung größerer Durchmesserunterschiede sind von Natur aus anscheinend nicht vorhanden; im untersuchten Material gehen diese kaum über das Verhältnis 1 : 2 hinaus; daher machen sie quantitativ weniger aus als die Massenunterschiede, besonders da sich fast stets eine Kompensation einstellt. (Beispiel für einen vorwiegend im Durchmesserunterschied liegenden Effekt: $CO_2-C_3H_8$; beachte auch $H_2-C_3H_8$ im Vergleich mit H_2-CO_2, wo der Masseneffekt eine erhebliche Kompensation durch den Durchmessereffekt erfährt, sowie H_2-He). — In den Fällen, wo größere Unterschiede sowohl in den Massen, wie auch in den Durchmessern bestehen, überwiegt somit der Effekt des Massenunterschiedes: H_2-CO_2, $H_2-C_3H_8$, $He-Ar$, $Ne-Ar$, auch hier ist die Übereinstimmung gut;

[1]) Trautz und Weizel, Ann. Physik **79** (1926) 662.

Tabelle 2. Vergleich der Mischungsformel mit der Erfahrung. (Die kursiven

Nr.	Gas 1	Gas 2	M	T	$\eta \cdot 10^7$	C	$s \cdot 10^8$	f	A_1	A_2	$A_1 \cdot A_2$
	H_2		2	293	877	83	2·277				
4		D_2	4		1240	83	2·277	0·95	0·987	0·931	*0·919*
7		He	4		1974	83	1·805	1	0·8017	1·2038	*0·965*
9		NH_3	17		982	503	2·525	1	1·3704	0·3526	*0·4832*
	H_2		2	300	891	83	$2 \cdot 251_5$				
11 a		CO_2	44		1493	240	3·1726	1	1·5144	0·2494	*0·377*[illegible]
11 b		CO_2	44		1493	177	3·3756	1	1·5562	0·2563	*0·3989*
12		C_3H_8	44		817	267	4·1854	1	2·170	0·1956	*0·4245*
	He		4	293	1974	83	1·805				
13		Ne	20		3092	61	2·2225	1	1·1506	0·6475	*0·745*
14		Ar	40		2211	147	2·8025	1	1·6185	0·3609	*0·584*
	Ne		20	293	3092	61	2·2225				
16		Ar	40		2211	147	2·8025	1	1·396	0·6669	*0·931*
	N_2		28	300	1781	103	3·003				
17 a		C_2H_4	28		1033	240	3·406	1	1·2925	0·7499	*0·9693*
	N_2		28	550	2727	104	2·292				
17 b		C_2H_4	28		1753	241	2·558	1	1·2292	0·7904	*0·9944*
	O_2		32	293	2023	126	2·8384				
18 a		C_2H_4	28		1008	236	3·4644	1	1·3608	0·7301	*0·9935*
18 b								0·95	1·3356	0·7166	*0·9571*
	NH_3		17	293	982	503	2·525				
19 a		N_2	28		1745	103	3·042	1	0·7982	1·061	*0·8469*
19 b								0·95	0·7808	1·038	*0·8103*
20 a		O_2	32		2023	126	2·8384	1	0·772	1·1018	*0·8505*
20 b								0·95	0·7542	1·0763	*0·8117*
21 a		CH_4	18		1087	174	3·0865	1	0·9112	1·045	*0·9523*
21 b								0·95	0·8883	1·0188	*0·9050*
21 c								0·90	0·8200	0·9406	*0·7713*
21 d								0·733	0·6679	0·7661	*0·4064*
22 a		C_2H_4	28		1008	236	3·4644	1	1·1303	0·8699	*0·9832*
22 b								0·95	1·1003	0·8468	*0·9493*
22 c								0·90	1·0172	0·7829	*0·7964*
22 d								0·733	0·8285	0·6376	*0·5282*

rsiven Werte für α sind aus der Formel (1 a) errechnet, die anderen sind die beobachteten Werte.)

$A_1 \cdot A_2$	1/z	α in Prozent für $n =$ 3	2	1	1/2	1/3	1/10	Messungen von
		+ 1·6		+ 2·4		+ 2·0		
0·919		*+ 1·6*		*+ 2·6*		*+ 2·2*		Cleave u. Maas 1936
		− 2·0		− 2·9		− 2·7		
0·965		*− 3·9*		*− 3·8*		*− 2·8*		Trautz u. Binkele 1930
		+10	+13	+17·9	+19·6	+19·5		
0·4832	0·893	*+ 7·4*	*+11·3*	*+16·4*	*+19·6*	*+19·3*		Trautz u. Heberling 1931
		+14·6		+30	+37·5	+38·5	+27	
0·3778	0·597	*+12·3*		*+26*	*+32·1*	*+34·6*	*+25·8*	Trautz u. Kurz 1931
				+29	+36			
0·3989	0·597			*+26*	*+32·1*			
		+ 6·2		+12·9	+17·1	+18·3	+14	Trautz u. Sorg 1931
0·4245	0·917	*+ 1·7*		*+ 5·4*	+ 9·7	+11·7	*+11·8*	Klemenč u. Remy 1923
		+ 6·2		+10·3		+10·0		
0·745		*+ 6·2*		*+ 9·4*		*+ 9·2*		Trautz u. Binkele 1930
		+13·7		+13·7		+ 8·8		
0·584	0·893	*+ 7·1*		*+ 9·7*		*+ 5·7*		Trautz u. Binkele 1930
		− 1·1		− 1·4		− 0·9		
0·931		*− 1·5*		*− 2·1*		*− 1·6*		Trautz u. Binkele 1930
		− 2·3		− 2·9		− 2·0		Trautz u. Melster 1930
0·9693		*− 3·0*		*− 3·0*		*− 1·6*		
		− 1·4		− 1·7		− 1·0		
0·9944		*− 2·2*		*− 2·3*		*− 1·0*		Trautz u. Melster 1930
		− 4·2		− 5·0		− 3·5		
0·9935		*− 3·6*		*− 4·3*		*− 2·9*		Trautz u. Melster 1930
0·9571		*− 3·5*		*− 4·1*		*− 2·8*		
		+ 1·6		+ 2·2		+ 1·7		
0·8469		*+ 3·7*		*+ 5·2*		*+ 4·0*		
0·8103		*+ 2·4*		*+ 3·2*		*+ 2·6*		Trautz u. Heberling 1931
		+ 0·75		+ 0·93		+ 0·62		
0·8505		*+ 3·4*		*+ 5·2*		*+ 4·5*		Trautz u. Heberling 1931
0·8117		*+ 1·5*		*+ 2·1*		*+ 1·7*		
		+ 0·85		+ 1·1		+ 0·8		
0·9523		*+ 3·0*		*+ 3·5*		*+ 2·5*		
0·9050		*+ 1·8*		*+ 2·3*		*+ 1·8*		
0·7713		*+ 4·8*		*+ 5·1*		*+ 4·7*		
0·4064		*+11*		*+15*		*+12·4*		Jung u. Schmick 1930
		+ 0·4		+ 0·5		+ 0·3		
0·9832		*+ 1·8*		*+ 3·5*		*+ 2·3*		
0·9493		*+ 1·5*		*+ 1·8*		*+ 1·3*		
0·7964		*+ 4·7*		*+ 5·7*		*+ 4·0*		
0·5282		*+12·8*		*+15·8*		*+11·0*		Jung u. Schmick 1930

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	Gas 1	Gas 2	M	T	$\eta \cdot 10^7$	C	$s \cdot 10^8$	f	A_1	A_2	$A_1 \cdot A_2$ …
	NH_3		17	523	1813	503	1·6079				
22f		C_2H_4	28		1666	236	2·3311	0·95	1·1721	0·8074	0·946
	CO_2		44	300	1493	240	3·1726				
23a		C_3H_8	44		817	267	4·1854	1	1·3775	0·7636	1·052
23b								0·95	1·3460	0·7461	1·004
	CO_2		44	289	1477	240	3·1928				
25a		SO_2	64		1260	416	3·2887	1	1·1985	0·8277	0·992
25b								0·95	1·1670	0·8059	0·940

daß sie „durch geeignete Wahl des Verhältnisses der Durchmesser der Moleküle $s_1 : s_2$ (innerhalb plausibler Grenzen)" verbessert werden könnte, wie Jung und Schmick[1]) glauben, ist, wie am H_2-CO_2-Beispiel (Tabelle 2, Nr. 11b) gezeigt ist, nicht zutreffend. — Als qualitative Regel kann man feststellen, daß, wenn bei nicht zu großen Unterschieden der Massen zur größeren Zähigkeit der kleinere Durchmesser gehört, die α-Werte negativ werden: $He-He$, $Ne-Ar$, $CO_2-C_3H_8$, $N_2-C_2H_4$, $O_2-C_2H_4$, CO_2-SO_2 (?). Dies steht in Übereinstimmung mit der obigen Diskusionssgleichung (4).

Bei großen Unterschieden in den Massen und den C-Werten werden die Abweichungen ebenfalls vornehmlich durch den Masseneffekt bestritten: H_2-NH_3. In all den Fällen, wo im übrigen die Unterschiede gering sind, vermögen auch größere Unterschiede in den C-Werten nur geringe Abweichungen von der Additivität zu erwirken (einige Prozente). Die absoluten Unterschiede zwischen berechneten und experimentellen α-Werten werden dadurch gering, die relativen jedoch mitunter erheblich. Wenn auch zu bedenken ist, daß diese geringen α-Werte mit noch großer experimenteller Unsicherheit behaftet sind, so ist doch nicht zu übersehen, daß eine systematische Abweichung nach zu geringen α-Werten vorhanden ist, solange $C_{12} = \sqrt{C_1 C_2}$ angewendet wird. Ob dies an den Dipolen liegt, wird man solange nicht mit Sicherheit sagen wollen, ehe man der Realität dieser Ursache nicht mehr versichert ist (d. h., daß nur derartige Gemische zu große α haben); abgesehen von den oben gemachten theoretischen Einwänden kann es als sichergestellt

[1]) Jung und Schmick, loc. cit., S. 136.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

α in Prozent für n =						Messungen von
3	2	1	$^1/_2$	$^1/_3$	$^1/_{10}$	
+ 0·6		1·0		+ 0·8		
+ *1·00*		*1·25*		+ *1·00*		
— 4·5		— 5·5		— 4·0		
— *3·0*		— *3·9*		— *2·6*		
— *3·0*		— *3·6*		— *3·1*		Trautz u. Sorg 1931
		— 0·5				
+ *1·0*		+ *1·1*		+ *0·6*		
+ *0·52*		+ *0·8*		+ *0·65*		Jung u. Schmick 1930

gelten, daß eine Annahme $C_{12} = 0·733\sqrt{C_1 C_2}$ [1]) zu gröberen Unterschieden führt (Tabelle 2, Beispiel 21d, 22d). Jedoch sieht der obige Ansatz $C_{12} \approx 0·95\sqrt{C_1 C_2}$ nicht ungünstig aus; der Fall $H_2 - D_2$ ist dabei besonders lehrreich: hier führt der Ansatz sofort zur quantitativen Übereinstimmung; im übrigen wird die Übereinstimmung wesentlich geschlossener (Tabelle 2, Beispiel 19 bis 25; vgl. Anm. 2).

Es muß aber auch bedacht werden, daß bei den Gasmischungen die weniger gute Übereinstimmung aufweisen, die Sutherland-Konstanten weniger sicher bekannt sind. Nach Trautz und Mitarbeiter steigen diese zur kritischen Temperatur an, um nachher wieder zu fallen. Da die Konstanten meist aus großen Temperaturgebieten entnommen sind, kann es sein, daß die verwendeten C-Werte zu niedrig sind, da die kritische Temperatur der fraglichen Gase alle höher liegen. — Noch eines soll bemerkt werden: Allgemein wird die bei höheren Temperaturen eintretende Verflachung der Maxima auf die bei höherer Temperatur verminderte Wirkung der Dipole zurückgeführt. Es sei darauf hingewiesen, daß die durch die Temperaturänderung bewirkten Durchmesseränderungen das gleiche bewirken können (Tabelle 2, Beispiel 22f). Es kann also auch hierin kein Argument für die Wirkung von Dipolen gesehen werden [2]) (vgl. jedoch einen vermutlich reellen Dipoleffekt im Teil III).

[1]) Jung und Schmick, loc. cit. [2]) S. Erk (Wien-Harms, Handbuch der Physik, Bd. IV, 4 (1932) 538) hält für die verflachende Wirkung der Temperatur bei Gas- und bei Flüssigkeitsgemischen Parallelen für möglich. Wenn, wie nun zu vermuten steht, die Verflachung der Kurven bei den Gasgemischen ganz vorwiegend durch die Durchmesseränderungen mit der Temperatur verursacht sind, so dürfte ein solcher Schluß nicht zulässig sein.

III.

Auch bei den Dipolgasen wird die VAN DER WAALSsche Anziehung nahezu ganz allein von dem Dispersionseffekt bestritten, wie aus der Zustandsgleichung der reinen Dipolgase hervorgeht[1]). Nur bei wenigen Gasen, z. B. *HCl* kommt der Richteffekt merklich in die meßbaren Grenzen[2]). Es ist hiermit durchaus in Übereinstimmung, daß Gasgemische mit Dipolkomponente keine auf der Gegenwart des Moments beruhenden Effekte in bezug auf die Zähigkeit gezeigt haben. Es fehlten bei den bisher untersuchten Gaspaaren solche, deren beide Komponenten Dipolsubstanzen sind. Da im kondensierten Zustand viele auf Dipoleinwirkungen beruhende Verbindungen existieren, so konnte man im voraus nicht wissen, ob solche auch im Gaszustand bestehen und dadurch hier noch qualitativ neue Ergebnisse zu schöpfen waren. Immerhin habe ich geglaubt, diese Lücke durch Untersuchung zweier solcher Gaspaare schließen zu sollen.

Als Untersuchungsmethode wählte ich eine Kugelfallanordnung, wie ich sie loc. cit. beschrieben habe, mit einigen, das Wesen der Sache nicht treffenden Änderungen und Verbesserungen, deren Beschreibung jedoch zu anderer Gelegenheit erfolgen soll. Die Genauigkeit ist die übliche mit einem Fehler von $^1/_2$ bis allenfalls 1 %. Für die bei Verbindungsbildung zu erwartenden großen Effekte war die Anordnung hinreichend empfindlich, für die tatsächlich eingetretenen kleinen jedoch eigentlich etwas zu wenig empfindlich. Die qualitative Beurteilung der Ergebnisse leidet hierdurch jedoch nicht.

Als Gaspaare wählte ich zur Untersuchung: SO_2-CH_3Cl und $SO_2-(CH_3)_2O$; die drei Stammsubstanzen besitzen ein erhebliches elektrisches Moment (SO_2: $1{\cdot}76 \cdot 10^{-18}$, CH_3Cl: $1{\cdot}86 \cdot 10^{-18}$, $(CH_3)_2O$: $1{\cdot}29 \cdot 10^{-18}$). Im System $(CH_3)_2O-SO_2$ sind überdies Verbindungen im flüssigen Zustand bekannt. — Neigen die Paare im Gaszustand zu — und sei es auch nur losen — Doppelverbindungen, so werden sich durch $C_{12} > \sqrt{C_1 \cdot C_2}$ Zähigkeits-Mischungskurven mit negativen α-Werten — und, da die Stoffe so gewählt waren, daß sie sich in ihren Zähigkeiten nicht allzu sehr unterschieden — vielleicht sogar Minima ergeben.

Von dieser Erwartung hat sich in Wirklichkeit nichts gezeigt, im Gegenteil, es tritt bei niederen Temperaturen eine positive Abweichung ein, die sich mit steigender Temperatur alsbald verwischt.

[1]) WOHL, K., Z. physik Chem. (B) **2** (1929) 77. [2]) LONDON, F., Z. Physik **63** (1930) 278.

Ich verzichte auf die Wiedergabe der vollständigen Diagramme und bringe nur den hier interessierenden Ausschnitt (die Zahlen geben α in Prozenten an):

	$SO_2 : CH_3Cl = 1:1$				$SO_2 : (CH_3)_2O = 1:1$			
P in cm Hg	0°	20°	50°	75°	0°	20°	50°	100°
40	+ 2·1	+ 2·5	+ 0·23	− 0·28	+ 5·0	+ 3·0	− 0·1	− 0·25
76	+ 1·0	+ 1·75	− 0·53	− 0·53	+ 5·3	+ 3·4	− 0·77	—

	$SO_2 : CH_3Cl = 3:1$						
P in cm Hg	0°	10°	20°	35°	50°	75°	100°
5	+ 0·4	0	0	+ 0·25	0·25	0	+ 0·2
10	− 1·0	− 1·0	− 0·5	− 0·2	0	− 0·3	− 0·2
20	0	+ 0·5	− 0·2	+ 0	+ 0·4	+ 0·4	+ 0·3
40	+ 1·4	+ 1·5	+ 1·0	+ 0·8	+ 0·8	+ 0·5	− 0·2
76	+ 3·8	+ 3·0	+ 2·4	+ 2·0	+ 2·0	+ 1·7	+ 0·4

Auch für diese Gaspaare habe ich die Berechnung durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind den Meßresultaten in der folgenden Tabelle gegenübergestellt:

Gaspaar: Chlormethyl—Schwefeldioxyd.

								$n = 1$			
t^0	s_1	s_2	σ	C_{12} als	A_1	A_2	$A_1 A_2$	η_{12}	$\overline{\eta_{12}}$	α %	$\alpha_{exp.}$ %
273	3·634	3·412	3·523	$\sqrt{C_1 C_2}$	0·9713	1·026	0·997	1029·5	1030	0	− 2
293	3·516	3·303	3·410	$\sqrt{C_1 C_2}$	0·9703	1·027	0·996	1155·2	1155·5	0	− 1·8
323	3·350	3·142	3,246	$\sqrt{C_1 C_2}$	0·9675	1·030	0·996	1280·7	1281	0	− 0·5
373	3·115	2·927	3·016	$\sqrt{C_1 C_2}$	0·9655	1·026	0·990	1487·6	1486	− 0·1	− 0·5

Gaspaar: Dimethyläther—Schwefeldioxyd.

									$n = 1$		
t^0	s_1	s_2	σ	C_{12} als	A_1	A_2	$A_1 \cdot A_2$	η_{12}	$\eta_{add.}$	α %	$\alpha_{exp.}$ %
273	3·905	3·412	3·658	$\sqrt{C_1 \cdot C_2}$	0·931	1·065	0·991	998·5	1002	− 0·35	+ 5·0
				$0·9 \cdot \sqrt{\ }$	0·876	1·004	0·879	1028·6		+ 2·6	
				$0·8 \cdot \sqrt{\ }$	0·823	0·941	0·775	1060·5		+ 5·8	
293	3·763	3·303	3·533	$\sqrt{\ }$	0·993	1·051	0·981	1082	1082	0	+ 3·0
				$0·9 \cdot \sqrt{\ }$	0·879	0·991	0·871	1114		+ 3	
				$0·8 \cdot \sqrt{\ }$	0·827	0·931	0·770	1147		+ 6	
323	3·564	3·142	3·353	$\sqrt{\ }$	0·935	1·058	0·989	1200	1202·5	− 0·2	− 0·1
373	3·324	2·927	3·126	$\sqrt{\ }$	0·931	1·065	0·991	1386	1390·5	− 0·32	− 0·25

Im Gegensatz zu früheren Feststellungen (siehe S. 177) wird hier die mit steigender Temperatur sich rasch verflachende positive Abweichung nicht durch die Durchmesseränderungen gedeckt. Es ist also möglich, daß hier ein von Dipolen herrührender Effekt vorliegt, zumal auch bei den fraglichen Temperaturen eine ausgesprochene Druckabhängigkeit der Mischungszähigkeit vorhanden ist. — Bei den höheren Temperaturen besteht eine recht geschlossene Anpassung der Ergebnisse an die Werte der Rechnung.

Schluß.

Ich glaube, daß es berechtigt ist, die nachstehenden Schlußfolgerungen zu ziehen:

Es sind bei der Überprüfung des experimentellen Materials und der Vergleichung mit der Mischungsformel aus der kinetischen Theorie der Gase nirgends derartige Abweichungen aufgetreten, daß man von ihrer Unzulänglichkeit sprechen, und daß man andere theoretische Vorstellungen (Theorie der Polymeren und Assoziation von Trautz, Weizel und Narath, Theorie der Dipol-Quadrupolwirkung von Jung und Schmick) heranziehen müßte. Vielmehr ist — soweit sich das übersehen läßt — bei den Mischungen der permanenten Gase eine Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung vorhanden, während in den anderen Fällen die Abweichungen nicht sehr erheblich sind und auch die Möglichkeiten, ohne neue Annahmen zu einer besseren Übereinstimmung zu gelangen, noch nicht erschöpft sind. Hierzu bedarf es der Verbesserung des experimentellen Materials, insbesondere einer besseren Kenntnis der Sutherland-Konstanten, bzw. ihrer genauen Temperaturabhängigkeit. Zur Zeit besteht jedenfalls kein Bedenken, in der Mischungsformel eine halbempirische Formel zu sehen, die den Ergebnissen recht befriedigend gerecht wird.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Bromierung von Acetylen im Licht.

Von

W. Franke und H.-J. Schumacher.

(Eingegangen am 17. 9. 36.)

Die bereits von BOOHER und ROLLEFSON[1]) untersuchte Lichtreaktion zwischen Acetylen und Brom wird nochmals untersucht. Die Resultate von BOOHER und ROLLEFSON konnten nur teilweise reproduziert werden. Es zeigte sich, daß Nebenreaktionen auftreten, die den Kettenabbruch der zu messenden Reaktion maßgebend beeinflussen.

Die Photobromierung von Acetylen ist von BOOHER und ROLLEFSON[1]) bei Temperaturen zwischen 20° und 150° C untersucht worden. Die Reaktion ist hiernach eine Kettenreaktion, deren Geschwindigkeit sich mit steigender Temperatur langsam verringert. Die maximale Quantenausbeute bei 20° C betrug 3500 und unter den analogen Bedingungen bei 150° C 520 Mol/$h\nu$. Die Reaktionsgeschwindigkeit soll nach folgenden Gesetzen verlaufen:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = 2\,J_{abs} \cdot \frac{k_4}{k_7} \cdot \frac{k_5[Br_2]}{k_5[Br_2] + k_6} \tag{I}$$

für große Acetylenkonzentrationen und

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = 2\,J_{abs} \cdot \frac{k_3}{k_7}\,[C_2H_2] \cdot \frac{k_5[Br_2]}{k_5[Br_2] + k_6} \tag{II}$$

für geringe Acetylenkonzentrationen.

Als Reaktionsmechanismus wurde der folgende vorgeschlagen:

$$Br_2 + h\nu = Br + Br \tag{1}$$
$$Br + Br_2 = Br_3 \tag{2}$$
$$Br_3 + C_2H_2 = C_2H_2Br_3 \tag{3}$$
$$C_2H_2Br_3 = C_2H_2Br + Br_2 \tag{4}$$
$$C_2H_2Br + Br_2 = C_2H_2Br_2 + Br \tag{5}$$
$$C_2H_2Br = C_2H_2 + Br \tag{6}$$
$$Br_3 + W = {}^3/_2\,Br_2 \tag{7}$$
$$C_2H_2Br_3 + W = C_2H_2 + {}^3/_2\,Br_2. \tag{7'}$$

Analoge Schemata sollen für alle Lichtreaktionen der Halogene gelten.

Ganz allgemein läßt sich nun hierzu sagen, daß bis heute keinerlei sichere Gründe vorliegen, anzunehmen, daß bei den Lichtreaktionen

---

[1]) BOOHER, J. E. und ROLLEFSON, G. K., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2288.

der Halogene Moleküle der Art Cl_3 und Br_3 bzw. deren Reaktionsprodukte eine wesentliche Rolle spielen[1]). Man kann auch ohne größere Schwierigkeiten Reaktionsschemata finden, die, ohne mit derartigen Molekülen zu operieren, zu Gleichungen führen, die den obigen (I) und (II) sehr ähneln[1]).

Ferner ist es eine allgemein bekannte Tatsache, daß die Reaktionen der Halogene, zumal wenn sie über lange Ketten verlaufen und als Kettenträger, Atome und Radikale auftreten, bereits gegen Spuren von Verunreinigungen so empfindlich sind, daß hierdurch die Ergebnisse, also insbesondere die Reaktionsgleichungen, weitgehend beeinflußt werden können. Die zahlreichen Untersuchungen von Bodenstein und Mitarbeitern über die Chlorknallgasreaktion können hierfür als Schulbeispiel dienen. Die letzteren Untersuchungen haben gleichzeitig gelehrt, welchen Bedingungen eine Apparatur genügen muß, damit sie die Gewähr besitzt, bei Reaktionen dieser Art einwandfreie Resultate zu liefern.

Diese Bedingungen erfüllt nun die Apparatur von Booher und Rollefson nicht. Es werden dort Fetthähne verwendet und zur Druckmessung ein Schwefelsäuremanometer benutzt. Beides kann dazu führen, die Ergebnisse zu fälschen, da durch die notwendigerweise ins Reaktionsgefäß eingeführten Fremdsubstanzen ein zusätzlicher Kettenabbruch bedingt werden kann. Die Versuche von Booher und Rollefson sollten infolgedessen unter einwandfreien Bedingungen untersucht werden.

Es wurden dementsprechend an Stelle von Hähnen Glasventile gesetzt und an Stelle des Schwefelsäuremanometers wurde ein empfindlicher Quarzmanometer verwendet. Im übrigen ähnelte die Apparatur durchaus denen, die wir für ähnliche Untersuchungen früher benutzt hatten. Als Reaktionsgefäß diente ein solches aus Quarz mit planen Endflächen von 5 cm Länge und einem Durchmesser von 5 cm und später ein 9 cm langes aus Jenaer Duranglas mit einem Durchmesser von 4·5 cm. Es wurde bei Temperaturen zwischen 30° und 120° C gearbeitet. Belichtet wurde mit einem schwach konvergenten Lichtbündel der Quecksilberlinie 436 mμ. Zur Energiemessung diente eine geeichte Mollsche Thermosäule mit Galvanometer. Brom und Acetylen wurden nach den von Booher und Rollefson angegebenen Vorschriften behandelt und gereinigt.

---

[1]) Schumacher, H.-J., Z. angew. Ch. **49** (1936) 613.

Das Ergebnis unserer Versuche sei bereits vorweggenommen. Trotz größter Bemühungen ist es uns nicht gelungen, die Resultate von Booher und Rollefson zu reproduzieren. Es zeigte sich nämlich, daß neben der photochemischen Additionsreaktion von Brom und Acetylen noch eine Dunkelreaktion und Polymerisationsreaktion auftreten, die die erstere maßgebend beeinflussen. Die Dunkelreaktion scheint hierbei im wesentlichen heterogener Natur zu sein, denn sie war in den verschiedenen Gefäßen verschieden und ließ sich durch deren Vorbehandlung stark beeinflussen. Die Polymerisationsreaktion scheint aber mindestens zum großen Teil eine Lichtreaktion zu sein. Jedenfalls waren bereits nach den ersten Lichtversuchen Flüssigkeitströpfchen zu beobachten, die auch nach stundenlangem Pumpen nicht zu entfernen waren.

Im folgenden ist eine Reihe von Versuchen angeführt. Die Drucke sind in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur, die Temperatur ist in Grad Celsius und die Zeit in Minuten angegeben. Nr. gibt die Versuchsnummer an.

Nr. 4. $Br_2 = 73·0$ mm, $C_2H_2 = 155·9$ mm. $T = 67·9°$ C.

$\Sigma \Delta t$ Minuten	p total	$\Delta p / \Delta t$
0	228·9	—
0·25	216·7	48·0
0·42	208·5	49·2
0·58	201·1	44·4
0·83	190·7	41·6
1·08	181·4	37·2
1·33	179·7	30·8
1·67	167·2	19·5
2·17	162·5	9·4
3·17	159·3	3·2
9·17	158·0	0·2
∞	157·7	—

Nr. 5. $Br_2 = 63·6$ mm, $C_2H_2 = 160·2$ mm. $T = 68·3°$ C.

$\Sigma \Delta t$ Sekunden	p total	$\Delta p / \Delta t$
0	223·8	—
7	204·2	168·5
12	192·3	142·8
17	183·1	110·4
23·5	175·4	70·8
33·5	169·6	34·8
48·5	166·0	14·4
78·5	164·9	2·2
∞	163·6	—

Im unteren Teil des Reaktionsgefäßes waren jetzt deutlich Tropfen eines farblosen Polymerisationsproduktes bemerkbar, das sich durch Pumpen nicht entfernen ließ und gegen gelindes Erwärmen unempfindlich war. Beim Einlassen von Brom färbte es sich braun.

Die Gesamtdruckabnahme stimmte im allgemeinen mit den Anfangsdrucken des Broms keineswegs überein. Bisweilen war sie kleiner, manchmal erheblich größer. Die Dunkelreaktion verlief bei den ersten zehn Versuchen mit einer Geschwindigkeit unter $^1/_2$ mm/Minute.

Wegen der zu großen Geschwindigkeit wurde ab Versuch 5 die Lichtintensität auf etwa $^{1}/_{6}$ geschwächt.

Nr. 9. $Br_2 = 76·6$ mm, $C_2H_2 = 188·7$ mm. $T = 65°$ C.

$\Sigma \Delta t$ Minuten	p total	$\Delta p/\Delta t$
0	265·3	—
0·33	232·3	69·0
0·50	216·5	94·8
0·67	202·3	85·2
0·92	193·9	73·6
1·08	187·4	39·0
1·25	181·2	37·2
1·58	173·2	24·0
2·25	163·8	14·1
3·25	156·9	6·9
4·25	154·2	2·7
7·25	151·9	0·76
12·25	150·5	0·28
	150·2	—

Da dieser Versuch trotz der wesentlich geringeren Lichtintensität außerordentlich rasch verlief, die Druckabnahme jedoch zum großen Teil auf Polymerisation zurückzuführen ist ($\Sigma \Delta p = 115·2$ mm gegen 76·6 mm Brom), wurden einige Versuche bei höheren Temperaturen ausgeführt in der Annahme, daß die Polymerisation eventuell geringer würde.

Nr. 10. $Br_2 = 40·3$ mm, $C_2H_2 = 80·8$ mm. $T = 90°$ C.

$\Sigma \Delta t$ Minuten	p total	$\Delta p/\Delta t$
0	121·1	—
0·83	117·7	10·2
0·33	112·9	9·6
1·50	107·1	8·7
2·50	100·5	6·5
3·50	95·7	4·8
5·50	89·5	3·1
9·50	85·9	0·9
∞	85·2	—

Nr. 11. $Br_2 = 40·0$ mm, $C_2H_2 = 80·8$ mm. $T = 90°$ C.

$\Sigma \Delta t$ Sekunden	p total	$\Delta p/\Delta t$
0	122·8	—
10	104·6	109·2
17	96·4	70·2
27	90·2	37·2
57	84·3	11·8
117	82·4	1·9
∞	81·6	—

Die Geschwindigkeit 110 mm/Minute entspricht einer Quantenausbeute von 10000 Mol/$h\nu$. Es ist der größte Wert, den wir beobachteten.

Da alle Bemühungen, reproduzierbare Resultate zu erhalten, vergeblich blieben — das Acetylen und das Brom waren unterdessen auch erneuert worden — wurde das Gefäß unter starkem Heizen

ausgepumpt. Wir wollten auf diese Weise das Polymerisationsprodukt entfernen. Der Erfolg des Bemühens war folgender: Die Geschwindigkeit der Lichtreaktion sank auf etwa $^1/_{10}$ ihres Wertes von Nr. 11 herab, die Dunkelreaktion nahm jedoch nunmehr Werte bis zu mehreren mm/Minute an. Die Versuche blieben nach wie vor unreproduzierbar, dies blieb auch so, nachdem wir das Reaktionsgefäß abgeschnitten und mit konz. HNO_3 gereinigt hatten. Das Gefäß war nach dem Ausheizen in einen Zustand gekommen, der die Dunkelreaktion anscheinend sehr stark katalysierte. Die Versuchstemperaturen wurden zwischen 30° und 120° C variiert, es war jedoch unmöglich, brauchbare Resultate zu erhalten.

Um den Versuchsbedingungen von Booher und Rollefson, die mit Pyrexglas gearbeitet hatten, näherzukommen, ersetzten wir das Quarzgefäß nunmehr durch ein Durangefäß. Es erübrigt sich jedoch, irgendwelche dieser Versuche hier anzugeben. Die aufeinanderfolgenden Versuche zeigten stets voneinander abweichende Resultate, unabhängig davon, ob bei tiefen oder höheren Temperaturen gearbeitet wurde und unabhängig davon, ob nur kurze Zeit oder tagelang gepumpt wurde. Die Geschwindigkeit der Lichtreaktion war im allgemeinen nur ein Zehntel der im Quarzgefäß, die Dunkelreaktion dagegen größer als dort. Die Versuche blieben auch unreproduzierbar, als nach jedem Versuch das Gefäß abgeschnitten und zur Entfernung der schwerflüchtigen Substanzen mit Alkohol oder Äther ausgespült wurde. Es war infolgedessen nicht möglich, ein genaues kinetisches Gesetz für den Reaktionsablauf zu finden.

Dadurch, daß während ein und desselben Versuches, währenddessen ja die Geschwindigkeit im allgemeinen einen stetigen Verlauf zeigte, verschiedene Blenden in den Strahlengang gebracht wurden, konnte gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit annähernd proportional dem absorbierten Licht verläuft. Das gilt wenigstens für die hier gemessene, durch die vorhandenen Nebenprodukte stark beeinflußte Reaktion.

Zusammenfassend kann wohl das Folgende gesagt werden: Die photochemische Vereinigung von Acetylen und Brom zu Acetylendibromid ist eine Kettenreaktion von großer Kettenlänge. Es konnten Quantenausbeuten bis zu 10000 Mol/$h\nu$ gemessen werden. Die Reaktion ist nur wenig temperaturabhängig, sie wird dagegen maßgebend durch Fremdsubstanzen, insbesondere durch die in einer Nebenreaktion gebildeten Polymerisationsprodukte beeinflußt. Störend wirkt ferner

eine heterogene Dunkelreaktion, deren Intensität jedoch außerordentlich stark von der Gefäßart und der Vorbehandlung der Gefäßwände abhängt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist annähernd proportional dem absorbierten Licht, aus ihrem starken Abfall gegen Ende der Reaktion ist ferner zu entnehmen, daß die Brom- und möglicherweise auch die Acetylenkonzentration mit einer kleinen Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung eingehen. Die aus den angegebenen Gründen bedingte schlechte Reproduzierbarkeit der Versuche macht es unmöglich, eine genaue Geschwindigkeitsgleichung und ein entsprechendes Reaktionsschema anzugeben. Wir glauben jedoch, daß sich die reine Bromierung im Licht, falls man sie isolieren kann, durchaus in das vom Verfasser[1]) auf Grund des Studiums anderer übersichtlicher Lichtreaktionen abgeleitete Reaktionsschema einpaßt. Prinzipiell müßte sie etwa folgendermaßen ablaufen:

$$\begin{array}{lll}
1. & Br_2 + h\nu & = Br + Br \\
2. & Br + C_2H_2 & = C_2H_2Br \\
3. & C_2H_2Br & = C_2H_2 + Br \\
4. & C_2H_2Br + Br_2 & = C_2H_2Br_2 + Br \\
5. & C_2H_2Br \rightarrow \text{Wand} & \rightarrow C_2H_2 + {}^1/_2\, Br_2 \\
6. & Br \rightarrow \text{Wand} & \rightarrow {}^1/_2\, Br_2 \\
7. & Br + Br + M & = Br_2 + M'.
\end{array}$$

[1]) Schumacher, H.-J., Z. angew. Ch., loc. cit.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen.

I. Die Polymerisation von reinem Styrol durch Wärme.

146. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1].

Von

G. V. Schulz und **E. Husemann.**

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 9. 36.)

Zur Erfassung des Reaktionsverlaufes von Kettenpolymerisationen stehen drei meßbare Größen zur Verfügung: 1. Die Geschwindigkeit der Polymerisation (mengenmäßig), 2. die Zeitabhängigkeit des mittleren Molekulargewichtes, 3. die Verteilung der Molekulargewichte im Reaktionsprodukt. Auf Grund einer eingehenden Messung dieser drei Größen kann der von H. STAUDINGER aufgestellte Mechanismus der Polymerisationsreaktionen bestätigt und ausgebaut werden, nachdem bei der Polymerisation drei Teilvorgänge zu unterscheiden sind: Der Primärvorgang (Aktivierung), das Kettenwachstum und der Kettenabbruch.

Der Primärvorgang ist eine nach der ersten Ordnung fortschreitende Reaktion, die wegen ihrer Langsamkeit die Geschwindigkeit des Gesamtverlaufes bestimmt. Ihre Aktivierungswärme beträgt 23200 cal., ihre Aktionskonstante ist sehr niedrig ($10^{5,35}$).

Aus der Verteilung der Molekulargewichte im Reaktionsprodukt ergibt sich, daß die mittlere Kettenlänge der entstehenden Moleküle durch das Geschwindigkeitsverhältnis $\varkappa$ der Abbruch- und der Wachstumsreaktion bestimmt wird. Daraus, daß das mittlere Molekulargewicht während des ganzen Reaktionsverlaufes annähernd konstant bleibt, ergibt sich, daß nicht nur das Kettenwachstum, sondern auch der Kettenabbruch eine bimolekulare Reaktion ist. Eine Diskussion der Gesetzmäßigkeiten der Katalysatorwirkung macht es sehr wahrscheinlich, daß der Kettenabbruch durch die Reaktion zweier wachsender Moleküle miteinander eintritt, wobei durch Austausch eines Wasserstoffatomes die freien Endvalenzen abgesättigt werden. Durch diesen Mechanismus kann auch die Abhängigkeit der Kettenlänge von der Temperatur quantitativ erfaßt werden.

Geschwindigkeitsmessungen ergeben, daß die Wachstumsreaktion mindestens 10^{10} mal schneller vor sich geht als der Primärvorgang.

I. Stand des Problems.

Die Entstehung des Polystyrols sowie einer großen Anzahl anderer hochmolekularer Stoffe kommt, wie aus den ausgedehnten Untersuchungen H. STAUDINGERS und seiner Schule[2]) hervorgeht, durch eine

---

[1]) 145. Mitteilung: SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 453; 144. Mitteilung: STAUDINGER, H., Z. angew. Ch. **49** (1936) im Druck. [2]) STAUDINGER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 1081; **62** (1929) 254; Die hoch-

Kettenreaktion zustande. Genau wie bei einer gewöhnlichen Kettenreaktion haben wir hierbei drei Teilvorgänge zu unterscheiden:

A. Den Primärvorgang (Aktivierungsreaktion). Er besteht darin, daß ein monomeres Styrolmolekül in einen aktiven Zustand übergeht, der es befähigt ein zweites Molekül anzulagern. Dieser Vorgang ist etwa vergleichbar mit der bei der Chlorknallgasreaktion zuerst auftretenden Spaltung eines Cl_2-Moleküls in die Atome, von denen die Reaktionsketten ausgehen. Man kann sich diesen Vorgang nach STAUDINGER als ein „Aufklappen" der Doppelbindung vorstellen, wodurch ein sehr reaktionsfähiges Diradikal entsteht. Doch ließen sich grundsätzlich auch andere Vorgänge denken, durch die reaktionsfähige Primärprodukte entstehen.

B. Das Kettenwachstum (Polymerisation). An das angeregte Molekül lagert sich ein zweites Molekül unter Aufrechterhaltung des Radikalzustandes an. Es tritt dabei keine Sättigung ein, so daß sich weitere Anlagerungen anschließen, und eine Reihe immer höhermolekularer „Zwischenstoffe" auftritt, wie etwa folgendes Schema zeigt:

$$-HC-CH_2-CH-CH_2- \longrightarrow -HC-CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2- \longrightarrow \text{usw.}$$

C. Den Kettenabbruch. Da die schließlich entstehenden Moleküle eine definierte Größe haben und nach STAUDINGER[1]) nicht mehr als Radikale aufgefaßt werden können, muß noch eine weitere Reaktion eintreten, die die Kette abbricht und hierbei dem Molekül eine stabile Endgruppe gibt. Diese Endgruppen konnten in einigen Fällen aufgeklärt werden[2]), sind aber beim Polystyrol noch unbekannt[3]).

molekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. S. 149ff. (im folgenden als „Buch" zitiert). Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 97. Ferner: TAMMANN, G. und PAPE, A., Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931) 113; STARKWEATHER, H. W. und TAYLOR, G. B., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 4708. Weitere Literatur bei FARMER, E. H., Ann. Reports **32** (1936) 250.

[1]) STAUDINGER, H., Buch, S. 151. STAUDINGER, H. und STEINHOFER, A., Liebigs Ann. Chem. **517** (1935) 35. [2]) Eine genaue chemische Identifizierung der Endgruppe ist nur bei hemikolloiden Stoffen möglich, da nur bei diesen die Endgruppen einen merklichen Anteil an der Masse haben (vgl. STAUDINGER, Buch, S. 47). So konnten bei den Polyoxymethylenen und Polyäthylenoxyden (vgl. Buch, S. 224ff, 296ff.) die Endgruppen bis zu Molekulargewichten von etwa 10000 aufgeklärt werden. [3]) STAUDINGER, H. und STEINHOFER, A., loc. cit.

Die kinetische Analyse dieses komplexen Vorganges hat zum Ziel, die drei Teilvorgänge so weit zu trennen, daß man sie als deutlich erkennbare chemische Reaktionen beschreiben, sowie ihr Zusammenspiel quantitativ erfassen kann. Von jedem Teilvorgang suchen wir seine Reaktionsordnung sowie seine Aktivierungsbedingungen (Aktivierungswärme, sterischer Faktor, Hemmung und Beschleunigung durch fremde Stoffe) zu erfahren. Eine solche Trennung ist möglich, wenn man nicht nur das Fortschreiten der Reaktion als solcher, sondern gleichzeitig die Größe der entstehenden Moleküle zeitlich verfolgt.

So konnten STAUDINGER und FROST[1]) zeigen, daß das Molekulargewicht während der ganzen Reaktion (bei einem Umsatz von 10 bis 100%) konstant bleibt. Hieraus war sofort zu erkennen, daß der Wachstumsvorgang sehr rasch erfolgt, und daß die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch den sehr viel langsameren Primärvorgang bestimmt wird.

Durch eine eingehende Untersuchung des Reaktionsproduktes kommt man auch der Abbruchreaktion näher. Bei der Polymerisation entsteht bekanntlich kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Polymerhomologen[2]). Wie der eine von uns[3]) nachwies, kann man durch Bestimmung der Verteilungsfunktion der im Reaktionsgemisch vorhandenen Molekulargewichte genaueres über das Geschwindigkeitsverhältnis $\varkappa$ der Wachstums- und der Abbruchreaktion erfahren. Die in einem Grundmol (104 g) des Reaktionsgemisches vorhandene Anzahl Mole vom Polymerisationsgrad P ist, wie dort gezeigt wurde

$$n_P = \alpha^P \ln^2 \alpha, \qquad (1)$$

wobei

$$\alpha = 1 - \varkappa = 1 - v_C / v_B \qquad (2)$$

ist. Hierin sind v_B und v_C die Geschwindigkeiten der Wachstums- bzw. Abbruchreaktion. Eine solche Verteilung tritt, wie in dieser Arbeit nachgewiesen wurde, dann ein, wenn die Länge der entstehenden Moleküle allein durch das Zusammenwirken der Wachstums- und Abbruchreaktion (ohne Mitwirkung der Primärreaktion) bestimmt wird. Durch Fraktionierung eines hochmolekularen Polymerisates von Polyisobutylen wurde die in Gleichung (1) formulierte Verteilung als zutreffend nachgewiesen, wodurch gleichzeitig bewiesen wurde, daß

[1]) STAUDINGER, H. und FROST, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2351.
[2]) STAUDINGER, H., Buch, S. 7. [3]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) **379** (im folgenden als loc. cit. I bezeichnet).

ein echter Kettenabbruch bei der Bildung dieses hochmolekularen Stoffes eine maßgebende Rolle spielt.

Von anderen Autoren sind inzwischen Reaktionsarten durchgerechnet worden, bei denen die Begrenzung der Kettenlänge der entstehenden Moleküle ohne Mitwirkung einer Abbruchreaktion zustande kommt. So nahmen Dostal und Mark[1]) an, daß die Größe der Moleküle vom Geschwindigkeitsverhältnis der Primär- und der Wachstumsreaktion abhängt. Die auf Grund dieser Annahme berechnete Verteilungsfunktion sieht indessen völlig anders aus als die für das Polyisobutylen und in dieser Arbeit auch für das Polystyrol experimentell bestimmte. Ferner folgt aus dieser Annahme, daß das mittlere Molekulargewicht während der Reaktion ansteigt, sowie daß diese im Anfangsstadium eine Induktionsperiode durchläuft. Beide Effekte treten, wie aus der Arbeit von Staudinger und Frost (loc. cit.) und den nachfolgend beschriebenen Versuchen hervorgeht, bei der Polymerisation des Styrols nicht auf.

In einer Reihe von Arbeiten nehmen Gee und Rideal an[2]), daß die Länge der Moleküle dadurch begrenzt wird, daß die Wachstumsreaktion mit zunehmender Kettengliederzahl langsamer wird und schließlich gewissermaßen einschläft. Das soll dadurch zustande kommen, daß mit wachsender Zahl der Atome (bzw. Freiheitsgrade) im Molekül der sterische Faktor der Wachstumsreaktion abnimmt, worauf in diesem Zusammenhang besonders Bawn[3]) hingewiesen hat. In den von diesen Autoren auf Grund dieser Annahme durchgerechneten Beispielen nimmt jedoch das mittlere Molekulargewicht im Verlauf der Reaktion zu, was, wie gesagt, für das Polystyrol nicht zutrifft. Wie uns scheint, ist bei diesem Reaktionsmechanismus auch eine andere Verteilungsfunktion als die experimentell bestimmte zu erwarten.

In neueren Arbeiten berücksichtigen auch Dostal und Mark[4]) sowie Dostal[5]) die Abbruchreaktion („Isomerisation“). Sie führen hierfür in ihre auf anderer Basis abgeleiteten Gleichungen Korrekturgrößen ein, die aber deren Charakter sowie die oben besprochenen, aus

---

[1]) Dostal, H. und Mark, H., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 299. [2]) Gee, G. und Rideal, E. K., Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 969; **32** (1936) 656, 666. [3]) Bawn, C. E. H., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 178. [4]) Dostal und Mark, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 54. [5]) Dostal, Mh. Chem. **67** (1935) 1, 63. — Auf die experimentellen Arbeiten von Dostal, Mark und Raff wird erst im Abschn. III dieser Arbeit eingegangen.

ihnen abgeleiteten Folgerungen (besonders die Induktionsperiode) nicht wesentlich verändern. Auch GEE und RIDEAL berücksichtigen in ihren späteren Arbeiten (loc. cit.) die Abbruchreaktion. Sie kommen hierbei zu Beziehungen, die in mancher Hinsicht von denen abweichen, die wir auf Grund unserer Versuchsresultate aufstellten.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, durch genaue zeitliche Messung der Menge und des Molekulargewichtes der entstehenden Produkte in der oben charakterisierten Weise zu einem tieferen Verständnis der Teilvorgänge zu kommen. Sie kann daher als eine Fortsetzung der erwähnten Arbeit von STAUDINGER und FROST angesehen werden, wobei die inzwischen wesentlich ausgebauten Methoden der Molekulargewichtsbestimmung, wie gezeigt wird, eine schärfere quantitative Erfassung der drei Teilvorgänge erlauben. Im nächsten (II.) Teil dieser Arbeit wird zunächst näher auf die entstehenden Reaktionsprodukte, besonders die Abhängigkeit ihrer charakteristischen Eigenschaften von der Polymerisationstemperatur und die Verteilung der Molekulargewichte in dem entstehenden Gemisch eingegangen. Der III. Teil behandelt dann die eigentlichen kinetischen Probleme.

II. Untersuchung der Reaktionsprodukte.

a) Die Bestimmung der Molekulargewichte.

Die Molekulargewichtsbestimmung der entstehenden Polystyrole wurde viscosimetrisch vorgenommen. Nach H. STAUDINGER[1]) ist das Molekulargewicht

$$M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}, \tag{3}$$

worin η_{sp} die spezifische Viscosität und c_{gm} die Konzentration in Grundmolen pro Liter ist. Die Konstante K_m hat jeweils einen bestimmten Wert für eine polymerhomologe Reihe. Für die Polystyrole wurde jedoch durch vergleichende viscosimetrische und osmotische Messungen von H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ[2]) (an Molekulargewichten von 80000 bis 800000) gezeigt, daß hier etwas kompliziertere Verhältnisse vorliegen. Zerlegt man ein bei einer bestimmten Temperatur polymerisiertes Polystyrol in Fraktionen, so gilt für diese die Gleichung (3) mit konstantem K_m. Polymerisate, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt sind, haben jedoch voneinander ab-

[1]) STAUDINGER, H. und OCHIAI, E., Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 35. Buch, S. 52, 185. [2]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2331.

weichende K_m-Werte, und zwar wird die Konstante um so kleiner, je höher die Polymerisationstemperatur ist. Den Gang der K_m-Werte zeigt die Tabelle 1, Spalte 6, sowie Fig. 1 (obere Kurve).

Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß die Polystyrole, die bei verschiedener Temperatur hergestellt sind, außer den Unterschieden in der Kettenlänge auch noch solche in ihrem Bau haben, die mit hoher Wahrscheinlichkeit in Verzweigungen der Moleküle bestehen[1]). Die Seitenketten kommen vermutlich durch eine gleichzeitig mit der Polymerisation auftretende Nebenreaktion zustande, die bei Erhöhung der Temperatur im Verhältnis zum Wachstumsvorgang beschleunigt wird. So gibt es gewissermaßen eine große Anzahl verschiedener polymerhomologer Reihen von Polystyrolen, die sich im „Verzweigungsgrad" unterscheiden. Welcher Reihe ein bestimmtes Polystyrol angehört, hängt von seinen Entstehungsbedingungen ab und wird durch Vergleich einer osmotischen und einer viscosimetrischen Messung, aus denen nach Gleichung (3) die K_m-Konstante ausgerechnet wird, bestimmt.

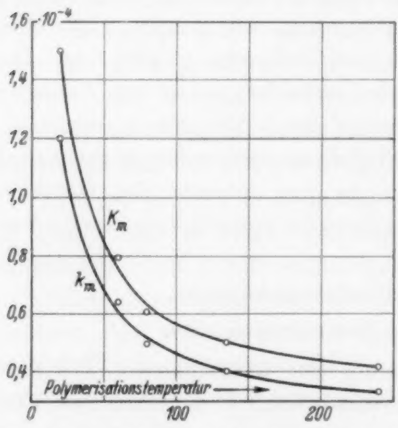


Fig. 1. Viscositätskonstanten in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.

Die durch Katalysatoren in der Kälte hergestellten hemikolloiden Polystyrole sind auf Grund chemischer Untersuchungen als unverzweigt anzusehen. Bei ihnen ist $K_m = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$. Die bei Zimmertemperatur ohne Katalysator hergestellten Polystyrole mit den höchsten Molekulargewichten (bis 850000)[2]), haben fast die gleiche Konstante (etwa $1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$), sind also als annähernd unverzweigt anzusehen. Ein relatives Maß für den Verzweigungsgrad eines bestimmten Polystyrols gewinnen wir, wenn wir den Quotienten aus

[1]) Diese Annahme konnte neuerdings durch Messungen der Strömungsdoppelbrechung bestätigt werden (SIGNER, R., Helv. chim. Acta **19** (1936) 897).

[2]) Bei H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ (loc. cit.) ist als K_m-Konstante der höchstmolekularen Polystyrole $1{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$ angegeben. Eine Reihe besonders sorgfältig bei Zimmertemperatur hergestellter Polystyrole zeigt eine noch etwas höhere Konstante (vgl. SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 335).

$1.8 \cdot 10^{-4}$ (der Konstante der unverzweigten Polystyrole) und seiner K_m-Konstante bilden. Unverzweigte Polystyrole haben also den Verzweigungsgrad 1. Die absolute Größe der Verzweigung können wir zur Zeit nicht angeben.

Als absolutes Maß der Verzweigung könnte die durchschnittliche Anzahl der Ketten in einem Molekül gelten. Zu deren Bestimmung brauchte man eine chemische Methode, mit der man entweder die Anzahl der „Verzweigungsstellen" oder die Anzahl der Endgruppen pro Molekül festzustellen hätte. Beides ist zwar experimentell sehr schwierig [1]), aber zweifellos im Prinzip möglich. Wieweit der hier angewandte Maßstab für die Verzweigung mit dem absoluten Maßstab übereinstimmt, läßt sich vorläufig nur schwer abschätzen. Man kann jedoch mit Sicherheit sagen, daß beide Maßstäbe symbat sind.

Während die osmotisch bestimmten K_m-Konstanten (Fig. 1, obere Kurve; Tabelle 1, sechste Spalte) direkt die Werte sind, aus denen nach Gleichung (3) die mittleren Molekulargewichte von Fraktionen aus der spezifischen Viscosität ausgerechnet werden können (da sie ja an Fraktionen bestimmt worden sind), muß bei der viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung unfraktionierter Polymerisate noch folgendes berücksichtigt werden. Die Viscosität einer einheitlichen Substanz ist kleiner als die eines polymerhomologen Gemisches von gleichem mittleren Molekulargewicht [2]). Nach G. V. SCHULZ [3]) kann man diese Abweichungen berechnen, wenn man die Verteilungsfunktion des Gemisches kennt. Wie dort gezeigt wurde, ist für ein Polymerisat das viscosimetrische Molekulargewicht zweimal so groß, für eine Fraktion im Durchschnitt 20% größer als das einer einheitlichen Substanz. Nennen wir die Konstante einer einheitlichen Substanz k_m, so ist also

$$k_m = 0.8 \; K_m, \tag{4}$$

und das Molekulargewicht eines unfraktionierten Polymerisates ist nach Gleichung (3) und dem oben Gesagten

$$M = \frac{1}{2\,k_m} \cdot \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}. \tag{5}$$

In der Fig. 1 sind die k_m-Konstanten in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur in der unteren Kurve aufgetragen. Die in den Tabellen angegebenen mittleren Molekulargewichte der Poly-

[1]) Vgl. z. B.: STAUDINGER, H. und STEINHOFER, A., loc. cit. [2]) STAUDINGER, H. und HEUER, W., Buch, S. 169. KERN, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1439. [3]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. (Im folgenden als loc. cit. II bezeichnet.)

merisate sind mit den nach dieser Kurve interpolierten k_m-Werte nach Gleichung (5) berechnet.

Trotz der beschriebenen Komplikationen ist das viscosimetrische Verfahren dem osmotischen vorzuziehen, wenn man sich durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen die Kenntnis der k_m-Konstanten verschafft hat. Die osmotische Methode eignet sich erstens wegen ihrer Langwierigkeit nicht sehr für umfangreiche Reihenmessungen, die für die kinetischen Untersuchungen notwendig sind. Sie gibt ferner für unfraktionierte Polymerisate nicht die richtigen mittleren Molekulargewichte, da in diesen erhebliche Mengen diffundierbarer Anteile enthalten sind. — Die absoluten Fehler der auf diesem Wege bestimmten Molekulargewichte dürften 10% nicht übersteigen. Bei Vergleichsmessungen erniedrigt sich noch der relative Fehler.

b) Molekulargewicht, Verzweigung und Dauer der Polymerisation in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.

Wie STAUDINGER und Mitarbeiter[1]) zeigten, ist die Temperatur, bei der die Polymerisation ausgeführt wird, von großem Einfluß auf die Kettenlänge des entstehenden Polystyrols. Genaue Bestimmungen nach den im vorigen Abschnitt angegebenen Gesichtspunkten ergaben die Zahlen, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1. Charakteristische Daten, der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Polystyrole.

Temp. in °C	Dauer	$\bar{M}$	$\bar{P}$	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	$K_m \cdot 10^4$	$k_m \cdot 10^4$	Verzweigungsgrad
20	1 Jahr	550000	5300	131	1·5	1·2	1·2
60	35 Tage	445000	4250	57	0·79	0·64	2·3
80	8 „	314000	3000	30·7	0·61	0·49	2·95
100	2·5 „	232000	2220	22·1	0·57	$0{\cdot}47_5$	3·15
120	1 Tag	167000	1600	15·0	0·54	0·45	3·35
150	4 Std.	107000	1030	9·0	0·52	0·42	3·45
200	1·5 „	61500	590	4·5	$0{\cdot}45_5$	$0{\cdot}36_5$	3·95
240	1 „	24000	230	1·6	$0{\cdot}41_5$	0·33	4·35

In der Fig. 2 ist das Molekulargewicht als Funktion der Polymerisationstemperatur graphisch aufgetragen. Es variiert, wie man

[1]) STAUDINGER, H., BRUNNER, FREY, GARBSCH, SIGNER und WEHRLI, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 245.

sieht, im Intervall von 20° bis 240° C um mehr als eine Größenordnung.

Aus der zweiten Spalte der Tabelle geht hervor, daß die Dauer der Polymerisation in noch stärkerer Weise von der Temperatur abhängt. Die Werte sind hier nur angenähert bestimmt und entsprechen einem Umsatz von 70 bis 80 %. In dem untersuchten Intervall von 220° verändert sich die Polymerisationsdauer um ungefähr vier Größenordnungen.

In der achten Spalte der Tabelle 1 endlich ist der Verzweigungsgrad in dem willkürlichen oben beschriebenen Maßstab eingetragen. Auch hier ist eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur festzustellen.

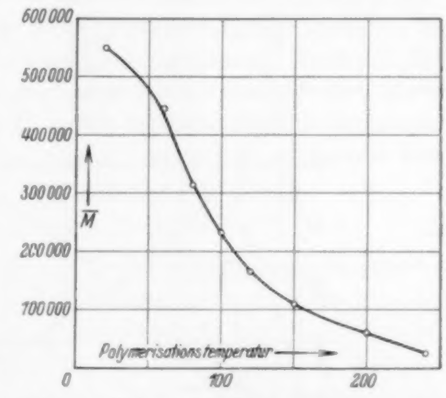


Fig. 2. Mittleres Molekulargewicht in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.

c) Die Verteilung der Molekulargewichte in einem Polymerisat.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde, wie erwähnt, die Molekulargewichtsverteilung in einem durch Polymerisation entstandenen Polyisobutylen bestimmt. Versuche, das gleiche beim Polystyrol durchzuführen, führten damals nicht zum Ziel, da in dem angewandten Lösungsmittel (Benzol) die höheren Fraktionen nicht gut voneinander trennbar waren. Es zeigte sich nun, daß eine quantitative Fraktionierung möglich ist, wenn man als Lösungsmittel Methyläthylketon und als Fällungsmittel Methanol nimmt. Allgemein läßt sich sagen, daß die Fraktionierung um so schärfer ist, je größer der Dichteunterschied zwischen dem Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemisch und der zu fällenden Substanz ist, da letztere sich dann um so besser absetzt. Auch ein möglichst großer Unterschied im Brechungsindex erleichtert die Fraktionierung, da dann am Fällungspunkt eine stärkere Trübung auftritt. Die Fraktionierung wurde im Thermostaten vorgenommen[2]). Die erhaltenen Fraktionen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

[1]) Schulz, G. V., loc. cit. I. [2]) Schulz, G. V., loc. cit. II.

Tabelle 2. Fraktionierung eines bei 170° polymerisierten Polystyrols (mittlerer Polymerisationsgrad 800).

Fraktion	P_{mittel}	%	Summe
I	etwa 45	1·1	0·011
II	144	4·9	0·06
III	490	18·5	0·245
IV	1050	28·5	0·53
V	1980	33·6	0·866
VI	2790	11·0	0·976
VII	4300	2·4	1·00

A

B

Fig. 3. Verteilung der Polymerisationsgrade in einem bei 170° polymerisierten Polystyrol.

Fig. 3 A, Kurve I: Fraktionierkurve und integrale Verteilungsfunktion, Kurve II: Massenverteilungsfunktion. Fig. 3 B: Häufigkeits-Verteilungsfunktion.

——— empirisch, - - - - nach Gleichung (1) berechnet.

In der Fig. 3A ist die Fraktionierkurve und die daraus erhaltene integrale Verteilungsfunktion als Kurve I aufgetragen[1]). Durch graphische Differentiation der Kurve I entsteht die Massenverteilungsfunktion II, die angibt, wieviel Gramm vom Polymerisationsgrad P in 1 g Polymerisat (als Funktion des Polymerisationsgrades) vorhanden sind. Fig. 3B zeigt die Häufigkeitsverteilungsfunktion, die angibt, wieviel Mole n_p jedes Polymerisationsgrades als Funktion des letzteren ein Grundmol des Gemisches enthält. Sie entsteht durch punktweise Division der Kurve II durch den jeweiligen Polymerisationsgrad. Die ausgezogene Linie gibt die empirisch gefundene Verteilung an, die gestrichelte Linie die nach der Gleichung

$$a = \alpha^P \ln^2 \alpha \qquad (1)$$

mit $\alpha = 0{\cdot}9984$ berechnete Verteilung. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Abbruch- und der Wachstumsreaktion wäre also bei diesem Präparat nach Gleichung (2) $\varkappa = 0{\cdot}0014$[2]).

Die Verteilungsfunktion des Polystyrols ist also bis auf den Zahlenwert von α die gleiche wie die früher am Polyisobutylen aufgefundene. Es ist hierdurch bewiesen, daß auch im Polystyrol die Länge der Moleküle durch ein Zusammenwirken der Wachstums- und der Abbruchreaktion, ohne Mitwirkung der Primärreaktion bestimmt wird.

Der mittlere Polymerisationsgrad $\overline{P}$ hängt mit den Größen α und $\varkappa$ durch die einfachen Beziehungen

$$\overline{P} = -1/\ln \alpha = 1/\varkappa \qquad (6)$$

zusammen[3]). Das mittlere Molekulargewicht ist beim Polystyrol $\overline{M} = 104\,\overline{P}$ (Molekulargewicht des Styrols: 104). Diese Größe ist für uns deshalb von Bedeutung, weil wir aus ihr die Molzahl n der insgesamt in 1 g polymerisierter Substanz enthaltenen polymeren Moleküle erhalten. Diese ist[4])

$$n = 1/\overline{M}. \qquad (7)$$

Die Beziehungen (6) und (7) sind für die späteren reaktionskinetischen Berechnungen wichtig, besonders für die Untersuchung der Primärreaktion.

Die einfache Beziehung (2) zwischen dem Verteilungsfaktor α und dem Geschwindigkeitsverhältnis $\varkappa$ muß wegen der hinzutretenden

[1]) Die hier benutzte Auswertungsmethode ist bei G. V. SCHULZ (loc. cit. II) genau beschrieben. [2]) Vgl. jedoch das in Abschn. IIIc Gesagte. [3]) SCHULZ, G. V., loc. cit. I. S. 388f. [4]) Nach SCHULZ, G. V., loc. cit. II ist das mittlere Molekulargewicht durch Gleichung (7) definiert.

Verzweigungsreaktion noch etwas modifiziert werden (genaueres hierüber wird im Abschnitt IIIc gegeben). Es ist jedoch bemerkenswert, daß der Charakter der Verteilung, wie die Versuche am Polyisobutylen und Polystyrol zeigen, durch die Verzweigung nicht geändert wird, obwohl letztere zweifellos Einfluß auf die Konstante α hat. Ob die quantitativen Abweichungen zwischen der berechneten und der gefundenen Verteilung, die die Fig. 3 zeigt, durch die Verzweigungsreaktion oder Versuchsfehler zustande kommen, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Kürzlich gab W. CAROTHERS[1]) für die bei Polykondensationsprozessen auftretende Verteilung der Molekulargewichte eine Funktion an, die der Gleichung (1) ganz analog ist, allerdings mit einer anderen Bedeutung der darin vorkommenden Konstanten. Leider ist in der Arbeit keine Ableitung dieser Funktion gegeben, die deshalb sehr interessant wäre, weil die Polykondensationsvorgänge zweifellos eine ganz andere Kinetik haben als die Polymerisationsvorgänge. Man kann deshalb das Zutreffen der Gleichung (1) für sich allein nicht als Beweis für eine Kettenreaktion ansehen. Da der Nachweis hierfür aber durch direkte kinetische Messungen geführt werden kann[2]), ist das Zutreffen der Gleichung (1) ein Beweis dafür, daß die Kettenlänge in der oben beschriebenen Weise durch Wachstums- und Abbruchreaktion bestimmt wird.

In einer Arbeit von MARK und RAFF[3]) über die Polymerisation des Styrols wird für die Diskussion des bei der Polymerisation entstehenden Reaktionsproduktes eine Verteilungskurve herangezogen, die von SIGNER und GROSS[4]) mit der Ultrazentrifuge bestimmt worden ist. Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchten wir darauf hinweisen, daß das von SIGNER und GROSS untersuchte Polystyrol, wie in der Arbeit angegeben ist, ein fraktioniertes Produkt war, dessen Verteilungsfunktion von der eines unfraktionierten Polymerisates völlig verschieden ist[5]) und infolgedessen zum Verständnis der Polymerisationsvorgänge nicht verwendet werden kann.

In einer gleichzeitig mit der ersten Arbeit des einen von uns[6]) erschienenen Veröffentlichung von H. DOSTAL[7]) wird für das mittlere Molekulargewicht von

---

[1]) CAROTHERS, W. H., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 39. [2]) STAUDINGER, H. und FROST, W., loc. cit.; sowie die Messungen des nächsten Abschnittes. [3]) MARK, H. und RAFF, R., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 284. [4]) SIGNER, R. und GROSS, H., Helv. chim. Acta **17** (1934) 726. [5]) Eine Gegenüberstellung der Verteilungsfunktion dieser Fraktion mit der eines unfraktionierten Polymerisates ist bei G. V. SCHULZ (loc. cit. II) durchgeführt. [6]) SCHULZ, G. V., loc. cit. I. [7]) Auf diesen Zusammenhang weisen H. DOSTAL und R. RAFF in einer neueren Arbeit (Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 428) hin. Die Autoren unterlegen dort dem einen von uns die „Behauptung, daß die Bedeutung der Abbruchreaktion für das Polymerisationsproblem von uns (DOSTAL und MARK) niemals erwähnt worden sei". Eine derartige Behauptung kommt in der Arbeit nirgends vor. In der ersten Arbeit von DOSTAL und MARK ist allerdings von einer Abbruchreaktion noch nicht die Rede. Demgegenüber wurde von SCHULZ darauf hingewiesen, daß die

Ketten, die gleichzeitig angeregt worden sind, ein Ausdruck angegeben, der mit dem entsprechenden Mittelwert der ersterwähnten Arbeit identisch ist). Dieser Mittelwert gilt aber nach DOSTAL nur für das während einer „beschränkten Entstehungszeit" entstandene Produkt, während der eine von uns diesen Mittelwert und die zugehörige Verteilungsfunktion für das gesamte Polymerisat theoretisch abgeleitet und experimentell als zutreffend nachgewiesen hat.

III. Der Polymerisationsverlauf.

a) Der Gesamtverlauf.

Der Verlauf der Polymerisation wurde in folgender Weise untersucht. Es wurden abgemessene Mengen monomeres Styrol (3 cm³)) in gereinigte Glasröhren eingeschmolzen und in einen Thermostaten gebracht, der die Temperatur innerhalb 0·5° hielt. Zu bestimmten Zeiten nach Beginn der Erwärmung wurden je zwei Röhren aus dem Thermostaten genommen, die Inhalte mit Benzol verdünnt, und dann das Reaktionsprodukt durch Eingießen der Lösungen in ein größeres Volumen Methanol ausgefällt. Die ausgefällte Menge wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die spezifische Viscosität des entstandenen Polystyrols wurde in verdünnter Lösung in Toluol bestimmt. Die Reproduzierbarkeit bei dieser Methode betrug wenige Prozente bei einem Umsatz von 1 bis 90%. Genauere Angaben finden sich im Abschn. IV dieser Arbeit.

Der Gesamtverlauf der Reaktion bei vier verschiedenen Temperaturen (79·5°, 100·5°, 113·5° und 131·5°) geht aus der Tabelle 3 und der Fig. 4 hervor. Bei allen Temperaturen ist der Verlauf im Anfangsteil fast geradlinig und biegt bei einem Umsatz von etwa 50% stark ein. Dieser Befund steht in Widerspruch zu kürzlich veröffentlichten Messungen von MARK und RAFF[1]), die im Anfangsteil der Reaktion eine „Induktionsperiode" feststellten. Wir haben uns daher besonders bemüht, die Reproduzierbarkeit im Anfangsteil, sowie etwaige systematische Fehler der von uns angewandten gravimetrischen Methode nachzuprüfen, und können auf Grund dieser Versuche (vgl. Teil IV dieser Arbeit) mit Sicherheit sagen, daß systematische Fehler, die den Verlauf wesentlich fälschen könnten, bei unserer Arbeitsmethode nicht vorhanden sind. Es ist deshalb zu vermuten, daß die von MARK und RAFF angewandte Methode Fehler enthält,

---

experimentell gefundene Verteilungskurve sowie der Zeitverlauf der Reaktion nach den Versuchen von STAUDINGER und FROST dem von DOSTAL und MARK vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus nicht entsprechen, sondern daß die Abbruchreaktion eine zentrale Rolle spielt. Als diese Arbeit (SCHULZ, loc. cit. I) in Druck gegeben wurde, waren die späteren Arbeiten von DOSTAL und MARK, sowie DOSTAL, in denen eine Abbruchreaktion, allerdings in beschränkter Weise, berücksichtigt wird, noch nicht erschienen.

[1]) MARK, H. und RAFF, R., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275.

Tabelle 3. Polymerisationsverlauf bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	Zeit in Stunden	Umsatz %	$\bar{P}$	$k_I \cdot 10^9$ (sec^{-1}) nach Gleichung (8)	
79·5°	2·0	1·42	2520	0·80	
	4·0	3·61	2380	1·09	
	8·0	7·48	2540	1·07	**0·98**
	18·0	15·8	2530	1·02	
	30·5	25·4	3120	0·87	
100·5°	0·5	1·67	1920	4·87	
	1·0	3·09	1900	4·61	
	2·0	6·2	1900	4·68	
	4·25	15·2	1700	(6·26)	**4·83**
	8·1	24·5	1850	5·16	
	18·0	48·4	2220	4·60	
	30·0	71·6	2320	5·06	
	50·0	81·3	2520	3·71	
	70·0	86·3	2530	3·14	
	120·0	94·0	2230	2·88	
113·5°	0·5	3·98	1660	13·6	
	1·0	7·66	1700	13·1	
	2·0	15·1	1590	14·4	
	4·0	30·5	1580	15·8	**13·6**
	8·0	42·9	1820	10·8	
	17·0	74·2	2030	10·8	
	30·0	84·4	2020	8·55	
	72·0	89·3	1860	4·61	
	120·0	92·5	1980	3·0	
131·5°	0·5	12·8	1260	60·0	
	1·0	24·0	1150	66·2	**58·8**
	2·0	39·1	1230	56·5	
	3·17	52·3	1240	52·5	
	8·0	77·0	1390	27·8	
	18·33	88·6	1300	25·4	
	32·0	90·6	1320	15·6	
	51·3	92·0	1290	10·7	

Fig. 4. Gesamtverlauf der Polymerisation. (Umgesetzter Anteil x/a als Funktion der Dauer.)

was auch durch die weniger gute Reproduzierbarkeit ihrer Resultate wahrscheinlich gemacht wird. Schlüsse, die auf Grund dieser „Induktionsperiode" gezogen worden sind, sind deshalb nicht stichhaltig[1]).

Eine Meßreihe aus einer größeren Serie von Polymerisationsversuchen an Styrol in Lösung[2]) ist noch in Fig. 5 dargestellt, um zu zeigen, daß auch unter diesen Bedingungen keine Induktionsperiode auftritt. Es ist der Reaktionsverlauf einer 20%igen Styrollösung in Toluol bei 131·5°. Die Reproduzierbarkeit dieser Versuche ist noch besser als die an reinem Styrol.

Ein wesentliches Kennzeichen dieser Polymerisationsreaktionen ist das annähernde Konstantbleiben des Molekulargewichtes während ihres gesamten Verlaufes, das schon von STAUDINGER und FROST[3]) nachgewiesen wurde. Ein gewisser Unterschied besteht jedoch noch zwischen dem von diesen Autoren gefundenem Gesamtverlauf und unserem. STAUDINGER und FROST erhielten Zeitkurven, die auf eine Reaktion 0ter Ordnung hindeuteten, während unsere Kurven einer deutlich höheren Reaktionsordnung zugehören. Dieser Unterschied kommt, wie wir fanden, durch die verschiedene Reinigung der Gefäße zustande. STAUDINGER und FROST reinigten ihre Gefäße mit Bichromat-Schwefelsäure und dämpften sie nachher aus. Wir ließen die Gefäße, um jeden Rest eines Oxydationsmittels zu zerstören[4]), nach der Reinigung mit Bichromat-Schwefelsäure noch 24 Stunden mit schwefeliger Säure stehen, die wir dann entfernten, indem wir die Röhren mehrere Tage lang mit häufig gewechseltem destilliertem Wasser füllten. Wie die Fig. 6 zeigt, hat diese Behandlung in der Tat Einfluß auf den Reaktions-

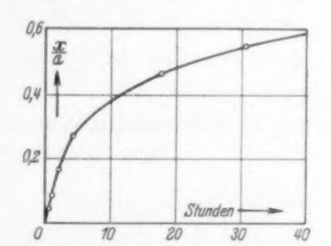


Fig. 5. Polymerisationsverlauf von Styrol in Lösung (20% Styrol in Toluol bei 131·5°).

[1]) In einer späteren Arbeit von H. DOSTAL und R. RAFF (Z. physik. Chem. (B) 32 (1916) 428) über die Polymerisation des Indens fällt in einer ganzen Reihe von Versuchen die Induktionsperiode aus. [2]) Diese Versuchsserie wird demnächst gesondert veröffentlicht. [3]) STAUDINGER, H. und FROST, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 2351. [4]) Stärkere Oxydationsmittel wie z. B. Peroxyde und Ozonide beeinflussen den Gang der Polymerisation sehr stark. Vgl. hierüber HOUTZ, R. C. und ADKINS, H., J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 1058; 55 (1933) 1609. Nach STAUDINGER und SCHWALBACH (Liebigs Ann. Chem. 488 (1931) 8) hat auch der Luftsauerstoff Einfluß auf die Polymerisation von Vinylacetat. Der Einfluß des Luftsauerstoffes auf die Polymerisation des Styrols scheint nach unseren bisherigen Versuchen jedoch nur geringfügig zu sein.

verlauf. Der annähernd lineare Verlauf in den mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigten Gefäßen ist wohl darauf zurückzuführen, daß Spuren von Oxydationsmittel im Glas zurückbleiben und dann

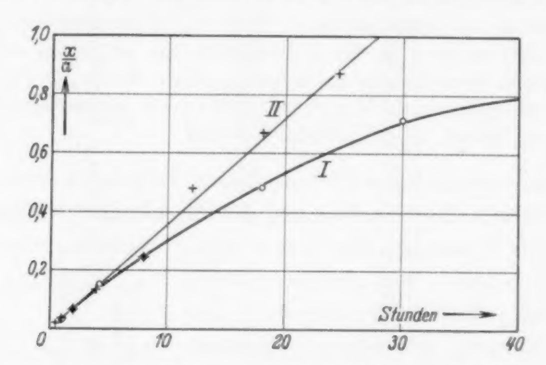


Fig. 6. Polymerisationsverlauf in verschieden gereinigten Gefäßen; I mit schwefliger Säure nachbehandelt. II ohne Nachbehandlung.

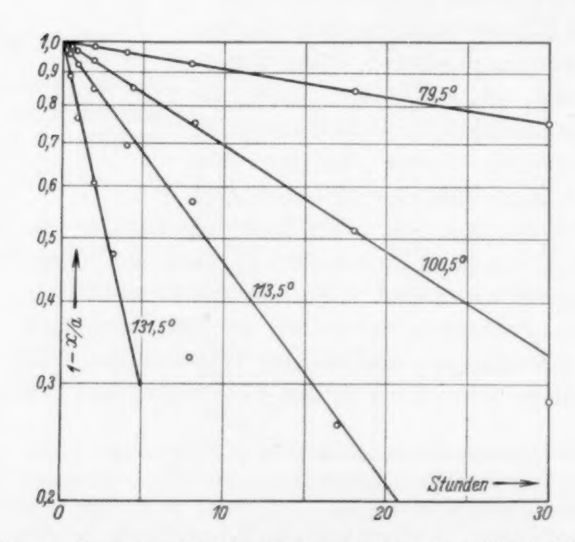


Fig. 7. Gesamtverlauf der Polymerisation (logarithmisch).

während der Reaktion langsam herausdiffundieren und die Reaktion gerade in den späteren Stadien beschleunigen. Dafür, daß eine derartige Störung vorliegt, spricht auch der Umstand, daß die Reproduzierbarkeit durch unsere Reinigungsmethode wesentlich verbessert wird.

Schon TAMMANN und PAPE[1]) haben gefunden, daß man den Verlauf der Gesamtreaktion durch die Geschwindigkeitsgleichung unimolekularer Reaktionen darstellen kann, und faßten dieses als Bestätigung des STAUDINGERschen Kettenmechanismus auf. Einen gleichartigen Verlauf fanden STARKWEATHER und TAYLOR bei der Polymerisation des Vinylacetates[2]). Aus der Fig. 7 geht hervor, daß auch bei unseren Versuchen bis zu einem Umsatz von etwa 60% die Reaktion nach der ersten Ordnung verläuft. In ihr ist der Logarithmus des noch nicht verbrauchten Bruchteils monomerer Substanz als Zeitfunktion dargestellt, was bei Reaktionen erster Ordnung eine Gerade ergeben muß. Man kann allerdings aus dem Gesamtverlauf nur dann sichere Schlüsse über den Verlauf einer Teilreaktion (z. B. den Primärvorgang) ziehen, wenn man über das mittlere Molekulargewicht in jedem Stadium der Reaktion unterrichtet ist. Dies wird in den nächsten Abschnitten näher ausgeführt.

b) Der Primärvorgang.

Die Primärreaktion ist der Teilvorgang, der reaktionskinetisch am leichtesten zugänglich ist. Seine Reaktionsordnung und Aktivierungswärme lassen sich berechnen, wenn man das Fortschreiten der Gesamtreaktion und den jeweils vorhandenen mittleren Polymerisationsgrad messend verfolgt.

Wir haben zu berücksichtigen, daß die Primärreaktion nur den Pten Bruchteil der insgesamt umgesetzten Moleküle verbraucht. Wir bezeichnen die anfangs vorhandene Menge Styrol mit a, die zur Zeit t umgesetzte Menge mit x. Dann ist die Zeitgleichung der Reaktionen erster Ordnung

$$dx/dt = k_I(a - x)$$

für unseren Fall umzuändern in

$$\frac{1}{P}\frac{dx}{dt} = k_I(a - x)$$

Durch Integration erhalten wir in der üblichen Weise[3])

$$k_I = -\frac{\ln(1 - x/a)}{Pt}. \tag{8}$$

In der fünften Spalte der Tabelle 3 ist die Konstante k_I nach Gleichung (8) ausgerechnet. Man sieht, daß bis zu einem Umsatz

[1]) TAMMANN, G. und PAPE, A., Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931) 113. [2]) STARKWEATHER, H. W. und TAYLOR, G. B., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 4708. [3]) Die Integration ist in dieser Weise nur dann exakt auszuführen, wenn P im Verlauf der Reaktion konstant bleibt. Das ist hier in erster Näherung der Fall.

von ungefähr 60% recht gute Konstanz vorliegt, wie auch aus der Fig. 7 anschaulich hervorgeht. Bei größeren Umsätzen wird die Reaktion stark verlangsamt, was aber, wie eine entsprechende Rechnung zeigt, nicht durch einen Ansatz mit einer höheren Reaktionsordnung erfaßt werden kann. Die Reaktion scheint hier, ohne ihren Charakter wesentlich zu ändern, gewissermaßen gebremst zu werden. Wodurch dieser Effekt zustandekommt, soll erst in einer späteren Arbeit im Zusammenhang mit weiteren Versuchen erörtert werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Meßtemperaturen sind noch einmal in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante. $q_A = 23200$ cal/Mol; $A = 10^{5{\cdot}35}$.

Temperatur °C	k_I gefunden $\sec^{-1}$	k_I nach Gl. (9) $\sec^{-1}$
79·5	$0{\cdot}98 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-9}$
100·5	$4{\cdot}83 \cdot 10^{-9}$	$4{\cdot}68 \cdot 10^{-9}$
113·5	$13{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$	$12{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$
131·5	$58{\cdot}8 \cdot 10^{-9}$	$61{\cdot}5 \cdot 10^{-9}$

In der Fig. 8 ist der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Man sieht, daß die Beziehung linear ist, daß also in der Gleichung

$$k_I = A\,e^{-q_A/RT} \tag{9}$$

der Faktor A („Aktionskonstante“) temperaturunabhängig ist. Aus der Neigung der Kurve ergibt sich eine Aktivierungswärme q_A von 23200 cal. Eine ähnliche Aktivierungswärme (24700 bis 25300 cal) fand VAUGHAN[1]) für die Polymerisation des Butadiens zum Dimeren im Dampfzustand. Dieser Wert ist verhältnismäßig niedrig, wenn man bedenkt, wie außerordentlich klein die Geschwindigkeitskonstante des Primärvorganges ist.

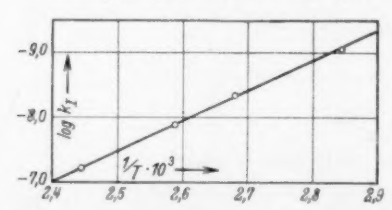


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante.

Wie sich zeigt, rührt die geringe Reaktionsgeschwindigkeit von der sehr niedrigen Aktionskonstante her, für die sich $10^{5{\cdot}35}$ $\sec^{-1}$ ergibt. Für eine monomolekulare Reaktion ist dieses ein außergewöhn-

[1]) VAUGHAN, W. E., J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 3863.

lich niedriger Wert. Christiansen und Kramers[1]) zeigten bekanntlich, daß für monomolekulare Zerfallsreaktionen der Faktor A in den meisten Fällen einen Wert von ungefähr 10^{14} hat, wofür Polanyi und Wigner[2]) mit Hilfe eines Ansatzes über die Interferenz der Schwingungen im Molekül eine Erklärung fanden. Man kann hieraus schließen, daß der Primärakt nicht in der Spaltung eines Moleküls besteht, was von vornherein denkbar wäre.

Aus der Gleichung $A = \psi Z$ (Z = Stoßzahl) läßt sich berechnen, daß die Reaktion einen sehr kleinen „sterischen" Ausbeutefaktor ψ hat. Für diesen ergibt sich aus dem oben angegebenen Wert für A und einer Stoßzahl von 10^{13} bis 10^{14} in Flüssigkeiten[3]) etwa 10^{-8}. Diesen niedrigen Wert könnte man dadurch erklären, daß die Aufnahme der Energie q_A in beliebiger (z. B. kinetischer) Form noch nicht zu einer Aktivierung führt. Der aktive Zustand käme vielmehr durch eine innere Umwandlung zustande, die unter 10^8 Fällen, in denen einem Molekül die Energie q_A zugeführt wird, nur einmal stattfindet. Durch die Arbeiten von Eucken und Mitarbeitern[4]) über die Anregung von Valenzschwingungen durch Stöße sind derart niedrige Ausbeutefaktoren verständlich geworden. Damit der experimentell gefundene unimolekulare Verlauf der Reaktion gewahrt wird, müssen wir weiter annehmen, daß der aktivierte Zustand eine relativ lange Lebensdauer hat, so daß in den meisten Fällen die aktivierten Moleküle, bevor sie entaktiviert werden, zur Reaktion gelangen.

c) Kettenwachstum und Kettenabbruch.

Aus der im Abschnitt IIc auch für das Polystyrol nachgewiesenen Verteilungsfunktion der Molekulargewichte folgt, wie dort gezeigt wurde, daß das Geschwindigkeitsverhältnis der Abbruch- und der Wachstumsreaktion in folgender einfachen Beziehung zum mittleren Polymerisationsgrad steht:

$$\varkappa = v_C / v_B = 1/\bar{P}. \tag{10}$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung erfährt jedoch noch dadurch eine Einschränkung, daß wegen der Verzweigung die mittlere Ketten-

---

[1]) Christiansen, I. A. und Kramers, H. A., Z. physik. Chem. **104** (1923) 451. [2]) Polanyi, M. und Wigner, E., Z. physik. Chem. **139** (1928) 439. [3]) Moelwyn-Hughes, Kinetics of Reactions in Solution. Oxford 1933. [4]) Eucken, A. und Becker, R., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 467; **27** (1934) 219; Eucken, A. und Jaacks, H., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 85; vgl. auch Hinshelwood, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 970.

länge nicht dem Molekulargewicht proportional ist. Auf ein Molekül kommen mehrere Reaktionsketten. Man wird dem wirklichen Wert von $\varkappa$ dadurch näher kommen, daß man in Gleichung (10) den mittleren Polymerisationsgrad durch den Verzweigungsgrad (vgl. Tabelle 1, Spalte 8) dividiert. Da der Maßstab für diesen vorläufig noch eine gewisse Willkür enthält, kann es sich hier nur um eine Annäherung handeln. In der Tabelle 5 ist $\varkappa$ nach beiden Methoden ausgerechnet. Die Werte der dritten Spalte dürften den wirklichen Werten sehr nahestehen.

Tabelle 5. Geschwindigkeitsverhältnis $\varkappa$ der Abbruch und Wachstumsreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur.

Polymerisationstemperatur ° C	$\varkappa \cdot 10^3$ nach Gleichung (10)	$\varkappa \cdot 10^3$ unter Berücksichtigung des Verzweigungsgrades	$\varkappa \cdot 10^3$ nach Gleichung (15)
20	0·19	0·23	0·19
60	0·235	0·54	0·59
80	0·335	0·98	0·94
100	0·45	1·42	1·48
120	0·625	2·1	2·2
150	0·97	3·4	3·65
200	1·73	6·8	7·6
240	4·35	18·8	12·5

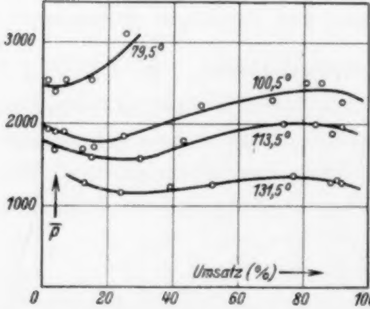


Fig. 9. Mittlerer Polymerisationsgrad $\bar{P}$ in Abhängigkeit von der umgesetzten Menge.

Die Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur ist, wie man sieht, sehr ausgeprägt. Sie kommt, wie schon früher gezeigt wurde und im folgenden noch näher ausgeführt werden soll, dadurch zustande, daß die Aktivierungswärmen der Teilreaktionen verschieden groß sind und daher das Verhältnis ihrer Geschwindigkeiten sich mit der Temperatur verschiebt.

In Fig. 9 ist der mittlere Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der umgesetzten Menge dargestellt. Man sieht, ebenso wie aus der Tabelle 3, daß man ihn in erster Näherung als zeitlich konstant ansehen kann. Die Veränderungen, die im ganzen nur ungefähr 15 bis 25% betragen, kommen jedenfalls nicht durch das Wachstum der

Moleküle zustande, da gerade am Anfang der Reaktion, wo dieses sich am stärksten äußern müßte, ein geringer Abfall des mittleren Polymerisationsgrades eintritt. Die Veränderungen sind deshalb auf Schwankungen des Geschwindigkeitsverhältnisses $\varkappa$ zurückzuführen. Diese Schwankungen zeigen eine gewisse Gesetzmäßigkeit, sollen aber im folgenden nicht berücksichtigt werden, da sie in erster Näherung vernachlässigt werden können und für ihre endgültige Aufklärung noch mehr Material herbeigeschafft werden muß.

Da wir die Abbruch- und die Wachstumsreaktion als zwei völlig verschiedene Vorgänge anzusehen haben, erscheint die Konstanz ihres Geschwindigkeitsverhältnisses zunächst als sehr überraschend. Man könnte annehmen, daß sie an ganz spezielle Bedingungen gebunden ist, die zufällig bei unseren Versuchen vorlagen. Daß dieses aber nicht der Fall ist, sondern daß diese Erscheinung eine charakteristische Eigenschaft der hier untersuchten Polymerisationsvorgänge ist, geht daraus hervor, daß auch bei der Polymerisation in Lösung das Geschwindigkeitsverhältnis innerhalb der gleichen Grenzen konstant bleibt[1]).

In einer früheren Arbeit[2]) ist eine Erklärung hierfür gegeben worden. Sie besteht darin, daß nicht nur das Wachstum, sondern auch der Kettenabbruch eine Reaktion der wachsenden Moleküle mit den monomeren ist. Die Verarmung des Reaktionsgemisches an Ausgangssubstanz wirkt sich dann auf beide Vorgänge gleichartig aus, so daß ihr Geschwindigkeitsverhältnis konstant bleiben muß. Es besteht nun noch die weitere Erklärungsmöglichkeit, daß der Kettenabbruch eine Reaktion mit einer Substanz ist, die einen konstanten Bruchteil des jeweils noch vorhandenen Monomeren ausmacht. Als solche kommen in erster Linie die aktivierten Moleküle selbst in Frage.

Gerade die letzterwähnte Form des Kettenabbruches wäre auch vom chemischen Standpunkt aus sehr einleuchtend. Man könnte mit Staudinger und Steinhofer[3]) annehmen, daß die Absättigung der freien Valenz am Ende der Kette durch Wanderung eines Wasserstoffatoms von einem wachsenden Molekül auf ein anderes zustande kommt, wobei am Ende des einen Moleküls eine Doppelbindung

---

[1]) Unveröffentlichte Versuche. [2]) Schulz, G. V., loc. cit. I. Dostal und Raff (loc. cit.) übersehen dieses in ihren Bemerkungen zu dieser Arbeit. [3]) Staudinger, H. und Steinhofer, A., loc. cit.

entsteht, am Ende des anderen die freie Valenz durch das Wasserstoffatom abgesättigt wird:

$$-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{CH}}-CH_2- \quad + \quad -\overset{C_6H_5}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{CH}}-CH_2-$$

$$\downarrow$$

$$-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}=CH_2 \quad + \quad \overset{C_6H_5}{\overset{|}{CH_2}}-CH_2-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{CH}}-CH_2-$$

Bei diesem Mechanismus müßte auf jede Kette gerade eine Doppelbindung kommen[1]).

Dostal und Mark (loc. cit.) nehmen an, daß die Stabilisierung durch Wanderung eines Wasserstoffatoms innerhalb einer Kette von einem Ende zum anderen zustande kommt („Isomerisation"). Nach dieser Annahme müßte der Kettenabbruch eine unimolekulare Reaktion sein. Durch die Parallelität mit der bimolekularen Wachstumsreaktion ist aber nachgewiesen, daß auch die Abbruchreaktion bimolekular ist. Die Annahme von Dostal und Mark kann deshalb für das Styrol nicht als zutreffend angesehen werden.

Durch zwei Tatsachen läßt es sich sehr wahrscheinlich machen, daß der Kettenabbruch nach dem obenerwähnten Schema durch Reaktion der wachsenden Moleküle untereinander zustande kommt, nämlich durch die Wirkungsart der Katalysatoren und die Abhängigkeit der Kettenlänge von der Temperatur.

Es ist schon lange bekannt, daß Katalysatoren nicht nur die Geschwindigkeit der Polymerisation heraufsetzen, sondern gleichzeitig die Kettenlänge der entstehenden Moleküle verringern[2]). Man kann sagen, die Katalysatoren wirken temperaturähnlich. Aus der Tabelle 6 geht das sehr anschaulich hervor. Vergleicht man deren

---

[1]) Leider ist es schon bei hemikolloiden Polystyrolen mit Molekulargewichten von etwa 5000 sehr schwierig, die genaue Anzahl der Doppelbindungen im Molekül zu bestimmen (Staudinger und Steinhofer, loc. cit.; vgl. auch Whitby, St., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 315, sowie die Diskussionsbemerkungen hierzu von Watermann und Staudinger, S. 332f.). Daß solche vorhanden sind, scheint aber nach diesen Versuchen qualitativ festzustehen. Dagegen führte der Versuch von R. Signer und J. Weiler (Helv. chim. Acta **15** (1932) 649) mit Hilfe des Raman-Spektrums Doppelbindungen nachzuweisen, zu einem negativen Resultat.

[2]) Staudinger, Buch, S. 158. Dies gilt allerdings nur für Polymerisationen im homogenen System. In heterogenen Systemen (Emulsionspolymerisation) ist diese Regel durchbrochen.

Daten mit denen der Tabelle 1, so sieht man, daß zu jeder Polymerisationsdauer ein bestimmter Polymerisationsgrad zu gehören scheint. Auf Grund der oben beschriebenen Annahme ist das ohne weiteres verständlich. Da der Katalysator die Zahl der aktivierten Moleküle vergrößert, erhöht er auch die Häufigkeit, mit der sie untereinander reagieren, d. h. die Geschwindigkeit des Kettenabbruches.

Tabelle 6. Wirkung einiger Katalysatoren.

Katalysator	Temperatur	Dauer	lim η_{sp}/c_{gm}
1% BF_3-Essigsäure	27°	4 Wochen	43·0
1% BF_3-Essigsäure	60°	5 Tage	21·8
BF_3-Gas (Spuren)	60°	5 Tage	20·8
Benzoylperoxyd	60°	4 Stunden	5·6
BF_3-Gas (wenig)	0°	1·5 Stunden	2·6
BF_3-Gas (gesättigt)	—10°	0·5 Stunden	1·35

Die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitsverhältnisses $\varkappa$ und damit des mittleren Polymerisationsgrades können wir uns als folgendermaßen zustande kommend denken. Die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion ist

$$v_B = k_B c c^*, \tag{11}$$

worin c die Konzentration an freien Styrolmolekülen, c^* die Konzentration an angeregten Styrolmolekülen (einschließlich der gerade im Wachstum befindlichen) bedeuten. Die Konzentration der letzteren ist

$$c^* = \beta c e^{-q_A/RT}. \tag{12}$$

Hierin ist q_A die Aktivierungswärme des Primärvorganges und β eine Zahl, in der neben dem oben beschriebenen Ausbeutefaktor noch die gesamte Lebensdauer des aktivierten Zustandes vorkommt. Die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion ist

$$v_C = k_C c^{*2}. \tag{13}$$

Es ist dann

$$\varkappa = \frac{v_C}{v_B} = \frac{k_C}{k_B} \beta e^{-q_A/RT}. \tag{14}$$

Da nun $k_B = A_B e^{-q_B/RT}$ und $k_C = A_C e^{-q_C/RT}$

ist, folgt aus Gleichung (14)

$$\varkappa = A e^{-Q/RT} \tag{15a}$$

wobei

$$A = \beta \frac{A_C}{A_B} \tag{16}$$

und

$$Q = q_A + q_C - q_B \tag{17}$$

ist. Logarithmiert ergibt Gleichung (15a)

$$\log \varkappa = -\frac{Q}{4{\cdot}57\,T} + \log A. \tag{15b}$$

Aus der Fig. 10 ergibt sich, daß Gleichung (15) erfüllt ist, da der Logarithmus von $\varkappa$ eine lineare Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur zeigt. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich $Q = 5700$ cal und $\log A = 0{\cdot}525$. Die mit diesen Zahlen ausgerechneten Werte für $\varkappa$ sind in der vierten Spalte der Tabelle 5 den gefundenen Werten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, recht befriedigend. Die Differenz der Aktivierungswärmen der Wachstumsreaktion und der Abbruchreaktion ergibt sich

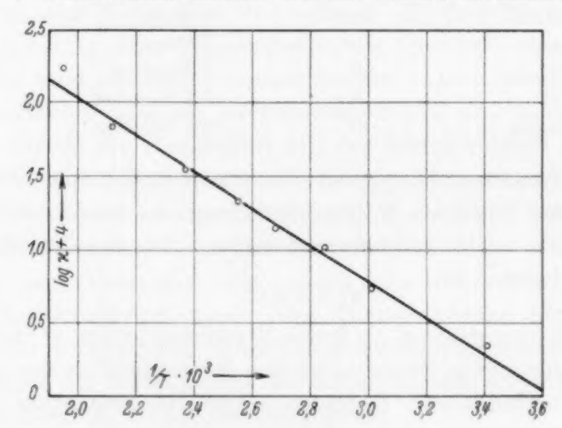


Fig. 10. Geschwindigkeitsverhältnis der Abbruch- und Wachstumsreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur.

aus Gleichung (17) und den gefundenen Werten für Q und q_A zu

$$q_B - q_C = 17\,500 \text{ cal.}$$

Der vorangehend beschriebene Abbruchmechanismus steht, wie sich so ergibt, mit den Tatsachen in guter Übereinstimmung. Trotzdem sei betont, daß die eben gemachte Rechnung nur als annähernd gelten kann, da in ihr noch zwei Größen enthalten sind, die bisher nicht genau faßbar sind, nämlich der Verzweigungsgrad und der Faktor β. Letzterer wurde zwar als konstant behandelt, ist jedoch möglicherweise nicht unabhängig von der Temperatur. Daher ist der für die Differenz $q_B - q_C$ gefundene Wert nicht sehr sicher. Wir hoffen, durch die im Gange befindlichen Polymerisationsversuche in Lösung zu einer wesentlichen Präzisierung der bisher gemachten Aussagen

zu kommen, da wir bei diesen Versuchen außer der Temperatur auch die Konzentration variieren können, und weil außerdem im verdünnten Zustand die Verhältnisse übersichtlicher sind.

Es wäre nun wichtig, herauszubekommen, wie schnell absolut genommen die Wachstumsreaktion vor sich geht. Eine untere Grenze für ihre Geschwindigkeit geht aus folgendem Versuch hervor. Wir füllten ein verschließbares OSTWALD-Viscosimeter mit reinem Styrol. Dieses hatte darin eine Durchflußzeit von 57·2 Sekunden. Wir erhitzten dann das Viscosimeter mit Inhalt 8 Minuten lang auf 100°. Nach dieser Zeit ist die Reaktion bereits gut in Gang. Darauf brachten wir es in einen Thermostaten mit 20° und maßen sofort nach Einstellung der Temperatur, was nach 2 Minuten geschehen war, mehrere Male hintereinander die Viscosität. Bei 20° ist der Primärvorgang praktisch zum Stillstand gebracht. Wäre nun bei dieser Temperatur die Wachstumsgeschwindigkeit von der Größenordnung einiger Minuten, so müßte nach der Abkühlung in dem Viscosimeter die Viscosität noch merklich ansteigen, da dann ein Teil der Moleküle zu Beginn der Messung seinen Wachstumsprozeß noch nicht abgeschlossen hätte. Wir fanden jedoch im Viscosimeter bereits nach 2 Minuten die gleiche Durchflußzeit wie nach 20 Minuten (75·4 sec). Der Wachstumsprozeß ist also nach weniger als 2 Minuten beendet. Er ist demnach um mindestens zehn Größenordnungen schneller als der Primärvorgang[1]).

IV. Versuchsmethoden.

a) Die Polymerisation.

Sie wurde in dem in Fig. 11 abgebildeten Dampfthermostaten vorgenommen. Der Dampf einer kräftig siedenden Flüssigkeit mit geeignetem Siedepunkt strömte durch das weitere Rohr A (10 cm Durchmesser), in dem ein engeres, an beiden Seiten offenes Rohr B (7 cm Durchmesser) auf einem Kupferdrahtnetz stand, und wurde in dem seitlich befindlichen Kühler C wieder kondensiert. Im inneren Rohr blieb die Temperatur wochenlang innerhalb 0·3 bis 0·5° konstant. Die Einschmelzröhren nahmen innerhalb 2 Minuten die Temperatur des Thermostaten an. Nach bestimmten Zeiten wurden die

[1]) In 1 Minute ist der 10^7te Teil der vorhandenen Styrolmoleküle aktiviert (vgl. Abschn. III b). In dieser Zeit sind die aktivierten Moleküle fast alle abreagiert, d. h. sie haben P mal reagiert. P ist von der Größenordnung 10^3. Hieraus ergibt sich das obige Verhältnis 10^{10}. — Die Abbruchreaktion ist dann mindestens sieben Größenordnungen schneller als der Primärvorgang.

Einschmelzröhren herausgenommen und rasch auf 15° abgekühlt, wobei die Polymerisation vollständig abgestoppt wird. Der Rohrinhalt wurde dann mit Benzol verdünnt (bzw. aufgelöst) und durch Eingießen in Methanol gefällt.

b) Die Fällungsmethode.

Wir überzeugten uns durch einige Versuche davon, daß die Fällung eine vollständige war. Wir ließen z. B. 250 mg eines nicht sehr einheitlichen Polystyrols vom mittleren Polymerisationsgrad 17 (kryoskopisch) 4 Tage in 100 cm³ Methanol, das 10 cm³ Benzol enthielt, stehen. Es lösten sich hierbei nur 1·2 %. Dieses waren die niedersten Anteile, da sie bei Zimmertemperatur noch flüssig waren. Von den hochmolekularen Polystyrolen löst sich also praktisch nichts.

Die Reproduzierbarkeit der Fällung geht aus folgendem Versuch hervor. Von einem Polystyrol, das 4 Tage lang bei 100° polymerisiert war, wurden verschiedene eingewogene Mengen in 100 cm³ gelöst und darauf in 500 cm³ Methanol gefällt. Das Ergebnis zeigt Tabelle 7. Die kleinen Unregelmäßigkeiten von weniger als ± 1 % rühren wohl von Inhomogenitäten im Polymerisat her, das an verschiedenen Stellen etwas verschieden weit polymerisiert war.

Fig. 11.
Dampfthermostat.

Tabelle 7. Fällungsversuch.

Aufgelöste Menge	Ausgefällte Menge	
mg	mg	%
50	45·8	91·7
50	45·4	91·0
150	135·7	90·6
500	459·0	91·9

c) Die Molekulargewichtsbestimmungen.

Die Viscositätsmessungen wurden in einem Ostwald-Viscosimeter bei 20° vorgenommen. Die Durchflußzeit betrug für das Lösungsmittel (Toluol) 116·3 Sekunden. Die Konzentration wurde so gewählt, daß die Durchflußzeit der Lösung etwa 20 Sekunden höher war. Die Bestimmung der spezifischen Viscosität war daher bei einer

Abstoppgenauigkeit von 0·1 bis 0·2 Sekunden innerhalb 1% genau. Die systematischen Fehler dieses Viscosimeters, die a. a. O.[1]) beschrieben und genau diskutiert sind, halten sich innerhalb dieser Grenze.

Die osmotische Meßmethode ist loc. cit.[2]) beschrieben.

d) Die Reproduzierbarkeit.

Über die Reproduzierbarkeit der Polymerisationsversuche gibt folgende Tabelle Auskunft.

Tabelle 8. Polymerisation bei 100°.

Dauer Stunden	Menge g			$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$		
0·5	0·043	0·0415	0·047	20·8	22·0	17·6
1·0	0·084	0·0815	0·0815	19·2	18·9	18·3
2·0	0·1776			18·5		
4·25	0·4055	0·409		17·9	16·5	
8·1	0·6595			18·2		
18·0	1·278	1·32		21·0	22·0	
30·0	1·903	1·95		22·5	23·4	
50·0	2·16	2·20		24·6	24·6	

Das Styrol, das uns die I. G. Farbenindustrie freundlicherweise zur Verfügung stellte[3]), war ein sehr reines, aus Phenyl-methyl-carbinol hergestelltes Präparat. Es wurde unmittelbar vor dem Einschmelzen durch Vakuumdestillation gereinigt. Um die Reinheit des gebildeten Polystyrols nachzukontrollieren, ließen wir von dem umgefällten Reaktionsprodukt (131·5°), so wie es zur Wägung kam, $C-H$-Bestimmungen ausführen[4]), und zwar von zwei Proben, die einem Umsatz von 52 und 92% entsprachen. Es ergab sich in beiden Fällen für C: 92·26% und für H: 7·80%. Die berechneten Werte sind 92·3 bzw. 7·7%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir verbindlichst für die Gewährung eines Forschungsstipendiums an den einen von uns.

[1]) Erscheint demnächst. [2]) Schulz, G. V., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. [3]) Wir danken der I. G. Farbenindustrie, Werk Ürdingen, auch an dieser Stelle hierfür verbindlichst. [4]) Die Verbrennung führte Herr Dr. S. Kautz aus.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

Die RAMAN-Spektren von Stickstoffwasserstoffsäure N_3H und Kohlensuboxyd C_3O_2.

Von

Wolfgang Engler und **K. W. F. Kohlrausch.**

(Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie und dem physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 9. 36.)

Es werden die in der DADIEU-ENGLERschen Mikroanordnung aufgenommenen RAMAN-Spektren von N_3H und C_3O_2 mitgeteilt. Unter der durch andere Untersuchungen nahegelegten Voraussetzung, daß im ersten Fall der Stickstoffkette, im zweiten Fall dem ganzen Molekül lineare Struktur zukommt, werden aus den Schwingungsspektren die Kraftkonstanten abgeleitet. Die den gefundenen Kraftverhältnissen entsprechenden Formelbilder sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Elektronenbeugungsversuche; Stickstoffwasserstoffsäure ist unsymmetrisch zu formulieren, nämlich $H \cdot N : N \vdots N$; Kohlensuboxyd dagegen symmetrisch, nämlich $O : C : C : C : O$.

I. Die Versuche.

A. Stickstoffwasserstoffsäure.

Da wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure äußerst explosiv ist, wurde zur Vorsicht nur mit sehr geringen Substanzmengen gearbeitet. Die Herstellung erfolgte durch Einwerfen von Natriumazid in phosphorige Säure; das entstehende N_3H wurde sofort abdestilliert und in gekühlter (−70°) Vorlage flüssig aufgefangen. Nach Gewinnung von etwa 0·5 cm³ Säure wurde die Substanz durch fünfmalige Vakuumdestillation gereinigt, in ein Mikro-RAMAN-Rohr[1]) (Inhalt etwa 0·1 cm³) überdestilliert und exponiert.

Unter der Einwirkung des *Hg*-Lichtes tritt Zersetzung ein und die Substanz entwickelt dauernd Gasbläschen; um diese zu entfernen und dadurch die Ausbildung einer größeren, die Aufnahme störenden Gasblase zu verhindern, mußte die Exposition etwa alle 2 Minuten unterbrochen werden. Überdies mußte die Exposition nach 1 bis 1½ Stunden abgebrochen werden, da sich an den Wänden Kriställchen abzuscheiden begannen, deren starke Reflexion Untergrund hervorrief. Die beiden mit dem Leiß-Spektrographen (Spalt 0·07) im

---

[1]) DADIEU, A., Z. angew. Ch. **49** (1936) 344.

ungefilterten Licht gewonnenen Aufnahmen I und II sind infolgedessen merklich unterexponiert. Die Ausmessung der Platten gab das in Tabelle 1 zusammengestellte Resultat.

Tabelle 1. Stickstoffwasserstoffsäure.

I. $t = 1$ Std.		II. $t = 1^1/_2$ Std.		Zuordnung
ν'	I	ν'	I	
23409	1	22410	1	$k - 1300$
—	—	22320	$^1/_2$	$k - 2389$
21639	1	21640	1	$e - 1299$
—	—	20550	0	$e - 2388$

B. Kohlensuboxyd.

Die Herstellung erfolgte nach der von STOCK-STOLTZENBERG[1]) angegebenen Methode durch Zersetzen von Malonsäure mit Phosphorpentoxyd im Vakuum; man erhält in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage C_3O_2, Essigsäure und Kohlendioxyd. Das durch fraktionierte Destillation gewonnene Suboxyd wurde durch fünfmalige Vakuumdestillation unter Verwerfung von Vor- und Nachlauf bei jeder Destillation sorgfältig gereinigt und in eine Anzahl von Mikro-RAMAN-Röhrchen (0·1 cm³) überdestilliert.

Unter der Einwirkung des *Hg*-Lichtes polymerisiert das Suboxyd (im gefilterten Licht nach 3 bis 4, im ungefilterten Licht nach $^3/_4$ Stunden) zu einer festen, dunkelrot-braunen, kohlenstoffreichen Substanz, von der anscheinend schon ganz geringe Mengen hinreichen, um starke Fluorescenz und damit starken Untergrund im Spektrum hervorzurufen. Trotz oftmaligem Substanzwechsel während der Aufnahme konnte dieser Untergrund nicht soweit herabgedrückt werden, daß Verlängerung der Expositionszeit einen Gewinn für das RAMAN-Spektrum bedeutet hätte; es ergaben sich stets nur schwache RAMAN-Linien auf starkem Untergrund.

Es wurden drei Aufnahmen gemacht; eine mit dem Zeißschen Spektrograph für Chemiker (I: m. F., Spalt 0·08, $t = 14$ Stunden), zwei mit dem lichtstärkeren Leißschen Spektrograph (II: o. F., Spalt 0·075, $t = 4·5$ Stunden; III: m. F., Spalt 0·075, $t = 7$ Stunden). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

In dem am Fuße der Tabelle angegebenen RAMAN-Spektrum sind, wie die direkte Musterung der Platten überzeugender dartut als die Angabe der abgeschätzten Intensitäten, außer den Hauptlinien 586 (3),

---

[1]) STOCK, A. und STOLTZENBERG, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **50** (1917) 498.

Tabelle 2. Kohlenstoffsuboxyd.

I. m. F.		II. o. F.		III. m. F.		Zuordnung	
ν'	I	ν'	I	ν'	I	$\Delta\nu$	I
		25200	$^1/_2$			$q-2188$	$^1/_2$
		24122	1			$k-\ 587$	1
		23866	1			$h-\ 843$	1
		23599	00?			$k-1110$	00
		23531	0			$k-1178$	0
		22509	1			$k-2200$	1
22355	1	22352	$^1/_2$	22354	3	$e-\ 586$	3
22097	2	22094	$^1/_2$	22096	4	$e-\ 844$	4
21914	00?	—	—	21896	00?	$e-1036$	00?
21825	00	—	—	21821	0	$e-1117$	0
21769	00	—	—	21763	0	$e-1174$	0
21685	00?	—	—	21684	00?	$e-1256$	00?
—	—	—	—	21539	00??	$e-1390$	00??
21328	00	—	—	21339	00?	$e-1605$	00?
20745	2	20738	0	20738	1	$e-2200\,(Hg)$	2

$\Delta\nu = 586$ (3), 843 (4), 1036 (00?), 1114 (0), 1176 (0), 1256 (00?), 1390 (00??), 1605 (00?), 2200 (2).

843 (4), 2200 (2) auch 1114 (0) und 1176 (0) als gesichert anzusehen; die Realität der übrigen vier Frequenzen 1036, 1256, 1390, 1605 ist zum mindesten sehr fraglich. Die Streulinie $20740 = e - 2200$ liegt zwar an der Stelle einer Hg-Bande, unterscheidet sich von dieser jedoch durch Schärfe und Intensität; außerdem tritt (vgl. Tabelle 2) $\Delta\nu = 2200$ auch von q und k erregt, auf.

II. Diskussion der Ergebnisse.

A. Stickstoffwasserstoffsäure.

Herzberg-Patat-Verleger[1]) schließen aus der im ultraroten Absorptionsspektrum beobachteten Feinstruktur des zweiten und dritten Obertones der NH-Valenzschwingung, daß die drei N-Atome ganz oder sehr nahe auf einer Geraden liegen und daß weiter zum mindesten bei einem erheblichen Teil der Moleküle das H-Atom nicht auf dieser Geraden liegt, so daß die Struktur von N_3H entweder

a) $N—N—N$ (mit H schräg am mittleren N) oder b) $N—N—N$ (mit H senkrecht über dem mittleren N) ist.

Das (unterexponierte) Raman-Spektrum von N_3H weist zwei Linien bei 1300 (1) und 2389 ($^1/_2$) auf, die der Frequenzhöhe nach nur zu Schwingungsformen der N-Kette gehören können. Es soll deren

[1]) Herzberg, G., Patat, F. und Verleger, H., Z. Elektrochem. **41** (1935) 523.

lineare Anordnung im weiteren als gesichert angesehen und untersucht werden, was sich aus dem Vergleich des beobachteten RAMAN-Spektrums mit dem Spektrum anderer linearer dreiatomiger Moleküle über den Bindungszustand und damit über das Zutreffen von Form a) oder b) aussagen läßt. Zu diesem Zwecke sind in Tabelle 3 einige Daten über die Eigenfrequenzen solcher Vergleichsmoleküle zusammengestellt.

Tabelle 3. Lineare dreiatomige Moleküle.

	Molekül $m_1 \cdot m_2 \cdot m_3$	Frequenzen ω_2	ω_1	ω_3	Symmetrisch $2d$	F	f	Nicht symmetrisch f_{12}	f_{23}	f_{13}
1	$S:C:S$	(397)	675 (st)	(1523)	0·47	6·88	0·63			
2	$H_2C:C:CH_2$	?	1074 (st)	?	?	<9·45	?			
3	$O:C:O$	(668)	[1336]	(2350)	1·14	14·14	1·30			
4	$(O:C:N\cdot)^-$	[616]	1302 (st)	2206 (s)	0·95	12·18	1·34	11·79	12·60	[1·30]
5	$(\cdot O\cdot C⋮N)^-$	[485]	857 (s)	2192 (st)	0·57	12·10	—2·28	3·03	17·02	[1·30]
6	$O:N⋮N$	[589]	1287 (st)	2223 (s)	0·97	13·87	0·34	12·44	14·20	[1·30]
7	$(\cdot N:N⋮N)^-$	[629]	1348 (st)	(2040)?	1·08	11·23	1·82	8·65	15·60	[1·30]
8	$HN:N⋮N$	?	1300 (m)	2389 (s)	?	15·78	—0·78	9·12	20·37	[1·30]
	I	II			III			IV		

Bezüglich der zu dieser Tabelle gehörigen Literatur vergleiche man: Zu Schwefelkohlenstoff Nr. 1 und Kohlendioxyd Nr. 3 etwa SPONER[1]). Zu Allen Nr. 2 etwa KOPPER-PONGRATZ[2]); zum Isocyanat- und Cyanation Nr. 4 und 5: GOUBEAU[3]); zu Stickoxydul Nr. 6 und zum Azidion Nr. 7: LANGSETH-NIELSEN[4]). Die in runden Klammern gesetzten Frequenzwerte wurden in ultraroter Absorption beobachtet; die Werte in eckigen Klammern sind entweder aus Obertönen berechnet, oder so wie bei ω_1 für Kohlendioxyd wegen Resonanzeffekten nicht direkt beobachtbar und durch Rechnung bestimmt. Die Formeln der Moleküle sind zunächst so angeschrieben, wie sie valenzchemisch am wahrscheinlichsten erscheinen. Die Frequenzen sind in cm^{-1}, die Kräfte d und F und f in 10^{-5} Dyn/cm angegeben.

Bekanntlich gehören die Frequenzen ω_2 zu Deformations-, ω_1 und ω_3 zu Valenzschwingungen. In völlig symmetrischen Molekülen (Nr. 1, 2, 3) sind die zum Symmetriezentrum antisymmetrischen Schwingungen ω_2 und ω_3 im RAMAN-Spektrum inaktiv, dagegen in Absorption aktiv. Bei Störung der Symmetrie wird das RAMAN-Verbot aufgehoben; doch wird die Intensität der zugehörigen Linien

[1]) SPONER, H., Molekülspektren, Bd. I. Springer 1935. S. 75. [2]) KOPPER, H. und PONGRATZ, A., Mh. Chem. **62** (1933) 78. Wiener Ber. (IIb) **141** (1932) 840. [3]) GOUBEAU, J., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 912. [4]) LANGSETH, A. und NIELSEN, J. R., Nature **130** (1932) 92. LANGSETH, A., NIELSEN, J. R. und SORENSEN, J. U., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 100.

noch weitgehend davon abhängen, wie stark dabei die Polarisierbarkeitsänderung $(\delta\alpha/\delta q)_0$ von Null verschieden gemacht wird.

Daraus kann man ein allerdings ganz grobes Intensitätskriterium über den Bindungszustand ableiten: Vergleicht man nämlich die Intensitätsverhältnisse in $O:C:O$ (Nr. 3) und $O:C:S$ (Kohlenoxysulfid)[1]) einerseits, in $O:C:N$ (Nr. 4) und $O\cdot C\vdots N$ (Nr. 5) andererseits, so sieht man, daß im ersten Fall die starke Unsymmetrie in den Massen nur eine bezüglich $(\delta\alpha/\delta q)$ geringe Störung bedeutet, da ω_3 in OCS nur recht schwach beobachtet wurde; daß aber im zweiten Fall die Unsymmetrie in den Bindungsverhältnissen eine völlige Umkehrung des Intensitätsverhältnisses ω_2/ω_3 hervorruft. Man gewinnt daraus den Eindruck, daß es vorwiegend die letztere Unsymmetrie ist, die die Polarisierbarkeitsänderung maßgebend beeinflußt. Daraus folgert man, daß die Formulierung der Moleküle Nr. 6 und 7, in deren Spektrum das Intensitätsverhältnis für ω_2/ω_3 sehr groß gefunden wurde, den offenbar symmetrischen Bindungsverhältnissen nicht gerecht wird; daß aber im Molekül Nr. 8, in dessen Spektrum das Intensitätsverhältnis ω_2/ω_3 nur etwa gleich 2 ist, anscheinend Unsymmetrie in der Bindung vorliegt.

Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man versucht, die Kraftkonstanten zu berechnen. Vorausgeschickt muß werden, daß sich weder CS_2 noch CO_2 als reine Valenzkraftsysteme (Valenzkräfte nur zwischen unmittelbar verketteten Atomen) behandeln lassen; wären sie es, dann müßte zwischen den Frequenzhöhen von ω_2 und ω_3 die nur von der Massenverteilung abhängige Beziehung

$$\frac{\omega_3}{\omega_1} = \left(1 + \frac{m_1 + m_3}{m_2}\right)^{1/2}$$

bestehen. Die linke Seite dieser Gleichung hat in CS_2 bzw. CO_2 die Werte 2·32 bzw. 1·76, die rechte jedoch 2·52 bzw. 1·92; gegenüber der Erwartung ist also entweder ω_1 zu hoch oder ω_3 zu niedrig. Da nun bei der Schwingung ω_3 der Abstand der Massen m_1 und m_3 unverändert bleibt, während er sich bei der symmetrischen Schwingung ω_1 stark ändert, so kann man einen zu hohen Wert von ω_1 verstehen, wenn außer den Federkräften (Valenzkräften) zwischen $m_1 m_2$ bzw. $m_2 m_3$ noch Kräfte zwischen den nicht direkt gebundenen Massen $m_1 m_3$ vorhanden sind, die zwar bei ω_1, nicht aber bei ω_3 beansprucht werden.

[1]) Dadieu, A. und Kohlrausch, K. W. F., Physik. Z. **33** (1932) 165.

Solche Kräfte treten z. B. auf, wenn man mit UREY-BRADLEY[1]) Abstoßung zwischen m_1 und m_3 annimmt und der abstoßenden Kraft etwa das Potential k/s_{13}^n (s_{13} = Abstand m_1 bis m_3, n eine ganze Zahl) zuordnet.

Ist außer den in der Valenzrichtung wirkenden Federkräften f_{12} bzw. f_{23} zwischen den Massen m_1, m_2 bzw. m_2, m_3 noch eine zwischen m_1, m_3 wirkende abstoßende Kraft vorhanden, dann müssen die Valenzfedern auch im schwingungslosen Zustand gespannt, die Massenentfernungen r_{12} bzw. r_{23} um x_{12} bzw. x_{23} verlängert sein; diese Federvorspannung liefert zum Potential den Beitrag: $V_1 = {}^1/_2 f_{12} x_{12}^2 + {}^1/_2 f_{23} x_{23}^2$, während die Beanspruchung der abstoßenden Kraft den Potentialbeitrag $V_2 = k/s_{13}^n$ ergibt, mit $s = r_{12} + r_{23} + x_{12} + x_{23}$. Die Vergrößerung ΔV des Gesamtpotentials $V = V_1 + V_2$, die bei den Valenzschwingungen dadurch hervorgerufen wird, daß die Atomentfernungen der Gleichgewichtslage um Δx_{12}, Δx_{23}, Δx_{13} geändert werden, findet man, wenn man V_1 und V_2 in eine TAYLORsche Reihe entwickelt und in die vorkommenden Ableitungen von V ihre aus obigen Beziehungen erhältlichen Werte einsetzt. Man erhält für ΔV zunächst:

$$\Delta V = f_{12} x_{12} \Delta x_{12} + {}^1/_2 f_{12} (\Delta x_{12})^2 + f_{23} x_{23} \Delta x_{23} + {}^1/_2 f_{23} (\Delta x_{23})^2 - \frac{n k}{s_{13}^{n+1}} \Delta x_{13} + {}^1/_2 \frac{n(n+1)k}{s_{13}^{n+2}} (\Delta x_{13})^2.$$

Nach Einführung der Stabilitätsbedingung für die Gleichgewichtslage verschwinden jene Glieder, die Δx_{12}, Δx_{23}, Δx_{13} in der ersten Potenz enthalten und man erhält:

$$\Delta V = {}^1/_2 f_{12} (\Delta x_{12})^2 + {}^1/_2 f_{23} (\Delta x_{23})^2 + {}^1/_2 f_{13} (\Delta x_{13})^2, \quad \text{wobei} \quad f_{13} = \frac{n(n+1)k}{s^{n+2}}$$

gesetzt wurde; f_{13} hat die Dimension Kraft/cm und benimmt sich wie eine zusätzliche Federkraft. Die weitere Berechnung (Aufstellen der Bewegungsgleichungen, Lösung der Säkulardeterminante) der Valenzfrequenzen erfolgt nach dem üblichen Schema und wird übergangen.

Bei unendlich kleinen Deformationsschwingungen senkrecht zur Figurenachse, bei denen der gestreckte Winkel um den kleinen Betrag $\Delta\alpha$ geändert wird, wird keine der Kräfte f beansprucht. Zur Berechnung der Deformationsfrequenz ist daher nur die Kenntnis der mit der Verbiegung verbundenen Potentialänderung ΔV_α nötig, die ebenso wie bei LECHNER[2]) mit

$$\Delta V_\alpha = {}^1/_2 d\,(s\Delta\alpha)^2$$

angesetzt wird; darin ist s eine Hilfslänge von der Größenordnung der Atomentfernung, über die durch besondere Bestimmung verfügt werden muß.

Mißt man ω_i in cm^{-1}, alle Kräfte in Dyn/cm, alle Massen in Atomgewichtseinheiten und bezeichnet man $n_i^2 = 5{\cdot}863 \cdot 10^{-2} \cdot \omega_i^2$, dann lauten die Frequenzformeln für das lineare, unsymmetrische Dreimassenmodell:

---

[1]) UREY, H. C. und BRADLEY, C. A., Physic. Rev. **38** (1931) 1969, Berechnung des Tetraedermodelles XY_4. Oder LECHNER, F. (unveröffentlicht), Berechnung des Pyramidenmodelles XY_3. [2]) LECHNER, F., Wiener Ber. (IIa) **141** (1932) 291.

$$\left.\begin{aligned} n_1^2 + n_3^2 &= f_{12}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) + f_{23}\left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}\right) + f_{13}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_3}\right), \\ n_1^2 \cdot n_3^2 &= \frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1 m_2 m_3}\left[f_{12} \cdot f_{23} + f_{12} f_{13} + f_{23} f_{13}\right], \\ n_2^2 &= d\left[\frac{s^2}{s_{12}^2}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) + \frac{s^2}{s_{12} \cdot s_{23}} \frac{2}{m_2} + \frac{s^2}{s_{23}^2}\left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}\right)\right]. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Für ein symmetrisches lineares Dreimassenmodell mit $f_{12} = f_{23} = F$, $f_{13} = f$, $m_1 = m_3 = m$, $m_2 = M$, $s_{12} = s_{23} = s$ gehen die Formeln (1) in die schon von MECKE[1]) angegeben über:

$$n_3^2 = \frac{1}{m}(F + 2f); \quad n_1^2 = F\left(\frac{1}{m} + \frac{2}{M}\right); \quad n_3^2 = 2d\left(\frac{1}{m} + \frac{2}{M}\right). \quad (2)$$

Mit Hilfe dieser Formeln wurden nun die Werte der Kraftkonstanten für die Beispiele der Tabelle 3 berechnet, das eine Mal, indem alle Moleküle als völlig oder fast symmetrisch angenommen [Formelsystem (2); $m = {}^1/_2(m_1 + m_3)$], das andere Mal, indem für die Fälle Nr. 4 bis 8 das Formelsystem (1) (mit der Vereinfachung $s_{12} = s_{23}$) benutzt, die Moleküle also als unsymmetrisch angesehen wurden; im letzteren Falle wären jedoch drei Konstante (f_{12}, f_{12}, f_{13}) aus den zwei bekannten Valenzfrequenzen zu bestimmen; daher wurde über die kleinste dieser Größen verfügt und für f_{13} der gemeinsame Wert $1{\cdot}3 \cdot 10^5$ vorgegeben (vgl. CO_2 in Tabelle 3).

Die Ergebnisse dieser beiden Arten der Auswertung sind in Feld III und IV der Tabelle 3 eingetragen. Der Vergleich der Zahlen zeigt:

1. Das Isocyanation Nr. 4 ist richtig formuliert; auch wenn man die Rechnung ohne Voraussetzung von Gleichartigkeit der Bindungen durchführt, erhält man nahe gleiche Werte für f_{12} und f_{23}.

2. Stickoxydul Nr. 6 ist aus dem gleichen Grunde falsch formuliert; der Gleichartigkeit der Kräfte wird durch das Formelbild $O:N:N$ besser Rechnung getragen.

3. Bezüglich des Azidiones wird durch das Rechnungsergebnis keine Entscheidung getroffen; allerdings scheint die Grundlage der Rechnung, nämlich die Zuordnung $\omega_3 = 2040$, nicht ganz gesichert.

4. Das Cyanation Nr. 5 und das Molekül der Stickstoffwasserstoffsäure Nr. 8 sind unsymmetrisch zu formulieren. Denn bei Voraussetzung **gleicher** Bindungsverhältnisse kommt man zu widersinnigen negativen Werten für f; **ohne** diese Voraussetzung erhält man

[1]) MECKE, R., Jahrb. d. chem. Physik (EUCKEN-WOLF) 9/II. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1934. S. 353. Was dort und in S.R.E. S. 176/177 mit d bezeichnet ist, ist hier $2d$.

dagegen Werte, die hinreichend mit jenen übereinstimmen, die man bei unsymmetrischer Formulierung zu erwarten hat: In Blausäure $H \cdot C \vdots N$ ist $f(C \vdots N) = 17{\cdot}9$, in Stickstoff N_2 ist $f(N \vdots N) = 22{\cdot}10^5$; in Stickoxydul Nr. 6 ist $f(N : N) \sim 13{\cdot}9$.

Ist aber die Stickstoffkette in N_3H bezüglich der Bindungen unsymmetrisch, dann muß sie es auch bezüglich der Atomentfernungen sein; weiter ist dann von den eingangs angegebenen Strukturformeln a) und b) wohl nur die erstere möglich. Beide Folgerungen stimmen mit dem Befund von BROCKWAY-PAULING[1]) überein, die für Methylazid aus Elektronenbeugungsversuchen zwei verschiedene $N \cdot N$-Abstände und die folgende Struktur finden:

$$N \overset{1{\cdot}10}{=\!=} N \overset{1{\cdot}26}{=\!=} N \overset{1{\cdot}47}{/} CH_3$$

Bindungswinkel $135 \pm 15°$.

B. Kohlensuboxyd.

Aus Elektronenbeugungsversuchen schließen BROCKWAY-PAULING[1]) sowie BOERSCH[2]) auf die lineare Struktur *a*, während wegen des chemischen Verhaltens und wegen des von Null etwas verschiedenen Dipolmomentes ($\mu = 0{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$; LE FÈVRE-LE FÈVRE[3])) auch das Formelbild (b) in der Literatur diskutiert wird.

a) $O \overset{1{\cdot}18}{=\!=} C \overset{1{\cdot}27}{=\!=} C \overset{1{\cdot}27}{=\!=} C \overset{1{\cdot}18}{=\!=} O$ b) $C \equiv$ [C above, O below, ring] $> C = O$.

Daß die gesicherten Linien:

586 (3)   843 (4)   1114 (0)   1176 (0)   2200 (2)

im beobachteten RAMAN-Spektrum (Tabelle 2) im ganzen den Schwingungen eines Gebildes (b) zuzuschreiben seien, ist nicht anzunehmen. Im Molekül der Formel (b) wären neun Schwingungsformen möglich, die alle ramanaktiv sein sollten; unter ihnen wären zwei, die im wesentlichen der $C \vdots C$- und $C:O$-Bindung zugehören und zu Linien bei etwa 2240 und 1720 cm^{-1} Anlaß geben würden; erfahrungsgemäß sollten wegen der Konjugation beide Linien sehr intensiv sein. Ordnet man nun die gut beobachtbare Linie 2200 der $C \vdots C$-Schwingung zu, so ist nicht einzusehen, warum die $C:O$-Frequenz im Spektrum fehlt.

---

[1]) BROCKWAY, L. O. und PAULING, L., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **19** (1933) 860. [2]) BOERSCH, H., Wiener Ber. (IIb) **144** (1935) 1. [3]) LE FÈVRE, C. G. und LE FÈVRE, R. J. W., J. chem. Soc. London **1935**, 1696.

Im weiteren soll untersucht werden, inwieweit das obige RAMAN-Spektrum mit der **Annahme einer linearen Struktur** der Kette vereinbar ist. In diesem Falle besitzt das Molekül die Symmetrie $D_{\infty h}$ und $3 \cdot 5 - 5 = 10$ Schwingungsformen, zu denen vier einfache Valenz- und drei zweifach entartete Deformationsfrequenzen gehören. Die ungefähren Schwingungsformen sind in Fig. 1, die Auswahlregeln (PLACZEK)[1]) in Tabelle 4 angegeben.

Fig. 1.
Schwingungsformen einer linearen, symmetrischen Fünferkette.

Tabelle 4.
Auswahlregeln für $D_{\infty h}$; 5 Massen.

	C_∞	i				
A_g	s	s	p	ia	ω_1	ω_2
A_u	s	as	v	a	ω_3	ω_4
E_g	e	s	dp	ia	ω_7	
E_u	e	as	v	a	ω_5	ω_6

s = symmetrisch, as = antisymmetrisch, p = polarisiert, dp = depolarisiert im RAMAN-Effekt, a = aktiv, ia = inaktiv in Absorption. i = Symmetriezentrum.

Nach Tabelle 4 sind im RAMAN-Spektrum nur die zwei Valenzfrequenzen ω_1, ω_2 und die Deformationsfrequenz ω_7 zu erwarten; es wurden jedoch mindestens fünf Linien beobachtet. Um aus ihnen jene herauszufinden, die zu den erlaubten Grundfrequenzen des linearen Moleküles gehören könnten, wurden die Frequenzformeln abgeleitet unter Berücksichtigung der schon beim linearen Dreier-Molekül als notwendig erkannten Zusatzkräfte f_{13} bzw. f_{22} (Fig. 1). Das Rechnungsergebnis lautet:

$$\left.\begin{aligned}
n_1^2 + n_2^2 &= f_{12}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) + f_{23}\frac{1}{m_2} + f_{13}\frac{1}{m_1} + f_{22}\frac{2}{m_3}, \\
n_1^2 \cdot n_2^2 &= \frac{1}{m_1 m_2}\left[f_{12}f_{23} + f_{13}(f_{12} + f_{23}) + 2f_{22}(f_{12} + f_{13})\right], \\
n_3^2 + n_4^2 &= f_{12}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) + f_{23}\left(\frac{1}{m_2} + \frac{2}{m_3}\right) + f_{13}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_3}\right), \\
n_3^2 \cdot n_4^2 &= \frac{2m_1 + 2m_2 + m_3}{m_1 m_2 m_3}\left[f_{12}f_{23} + f_{13}(f_{12} + f_{23})\right],
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

[1]) PLACZEK, G., Handbuch der Radiologie VI/2. 2. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1934. S. 307.

$$\left.\begin{aligned} n_5^2 + n_6^2 &= d_2\left[\frac{1}{m_1}+\frac{4}{m_2}+\frac{2}{m_3}\right] + 2\, d_3\left[\frac{1}{m_2}+\frac{2}{m_3}\right],\\ n_5^2\cdot n_6^2 &= 2\, d_2 d_3 \frac{2 m_1 + 2 m_2 + m_3}{m_1 m_2 m_3},\\ n_7^2 &= d_2\left(\frac{1}{m_1}+\frac{4}{m_2}\right) \end{aligned}\right\} \begin{array}{c} s_{12} = s_{23} \\ \text{angenommen.} \end{array}$$

Für die Kette C_3O_2 vereinfacht sich die Gleichung (3) insofern, als $m_2 = m_3$ wird. Bei der Auswertung ist man ferner mangels besseren Wissens gezwungen $f_{13} = f_{22} = f$ und $d_2 = d_3 = d$ anzusetzen.

Zuerst wurde das Erwartungsspektrum berechnet, indem $f = 0$, $f_{12} = 14$ [$f\,(C:O)$ in CO_2, Tabelle 3], $f_{23} = 9{\cdot}5$ [$f\,(C:C)$ in Allen, Tabelle 3], $2d = 1{\cdot}10^5$ (d in CO_2, Tabelle 3) angenommen wurde. Man erhält das in Fig. 2 unter I eingezeichnete Spektrum; dabei wurde Linienverbot durch Längsstrichlierung, erwartete Depolarisation durch

Figur 2. Beobachtetes (III) und berechnetes[1]) (I, II, IV) Spektrum von C_3O_2.

Querstrichlierung angedeutet. Der Vergleich von I mit dem beobachteten Spektrum III zeigt zwar bezüglich der Linie 7 Übereinstimmung, bezüglich der Valenzfrequenzen 1 und 2 jedoch noch so große Unterschiede, daß man trotz dem Näherungscharakter der Berechnung kaum von einem Zutreffen der Erwartung sprechen kann, zumal die Beobachtung um zwei Linien mehr ergab.

Führt man jedoch, ganz entsprechend den an CS_2 und CO_2 gemachten Erfahrungen einen von Null verschiedenen Wert für $f = f_{13} = f_{22}$ ein und zwar, wieder mangels besseren Wissens, $f = 1{\cdot}3\cdot 10^5$ (Tabelle 3), dann wird — man vergleiche nun II und III in Fig. 2 — die Übereinstimmung zwischen Erwartung und Beobachtung hinsichtlich der Hauptlinien $\omega_1, \omega_2, \omega_7$, wesentlich besser[2]).

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: In Fig. 2 sind die Bezifferungen der Linien 5 und 6 miteinander zu vertauschen.

[2]) Beim Übergang von I nach II nimmt ω_3 trotz dem Hinzukommen der neuen rücktreibenden Kraft f_{13} ein wenig ab; dieser auffallende Umstand hängt

Nimmt man dementsprechend an, daß die beobachteten Frequenzen 2200, 843, 586 tatsächlich zu $\omega_1, \omega_2, \omega_7$ des linearen Moleküls gehören, so berechnet man daraus:

Entweder: $f_{12} = 7\cdot3$; $f_{23} = 22\cdot7$ $\quad d = 0\cdot513 \cdot 10^5$
Oder: $f_{12} = 13\cdot9$; $f_{23} = 11\cdot1$ $\quad [f = 1\cdot3 \cdot 10^5$ vorgegeben].

Die erste Lösung, die etwa $O \cdot C \vdots C \vdots C \cdot O$ formuliert werden müßte, ist weder valenzchemisch verständlich, noch mit den gemessenen Atomabständen vereinbar; sie wird ausgeschieden. Mit den Kraftkonstanten der zweiten Lösung erhält man dann für die restlichen, in Absorption zu erwartenden Frequenzen die Zahlenwerte:

$$\omega_5 = 227, \quad \omega_6 = 937, \quad \omega_4 = 1627, \quad \omega_3 = 2458.$$

Dieses Spektrum ist in Zeile 4 der Fig. 2 eingezeichnet.

Es fehlt dann nur noch die Erklärung der beiden überzähligen Frequenzen bei 1114 und 1174. Ob diese darauf zurückzuführen sind, daß in diesem Frequenzgebiet der Oberton $2\omega_7 = 1176$ mit dem Kombinationston $\omega_5 + \omega_6 = 1167$ nahe zusammenfällt, oder ob sie einer zweiten unsymmetrischen Molekülform, die wegen des von Null verschiedenen Dipolmomentes zu erwarten ist, angehören, können wir nicht entscheiden.

Wir kommen daher zu dem Ergebnis, daß Kohlensuboxyd im flüssigen Zustand größtenteils, wenn nicht ausschließlich, die lineare und symmetrische Struktur der Form *a* hat. Die Kraftkonstanten sind von der gleichen Größenordnung wie in $O:C:O$ bzw. $H_2C:C:CH_2$; daraus ist zu schließen, daß auch die Atomentfernungen $O:C$ bzw. $C:C$ im Suboxyd in einem ähnlichen Verhältnis stehen wie in diesen beiden Molekülen. In der Tat verhält sich $s\,(C:O)$ zu $s\,(C:C)$ im Suboxyd wie $1\cdot18 : 1\cdot27 = 0\cdot93$, während sich die entsprechenden Abstände in Kohlendioxyd und Äthylen verhalten wie $1\cdot16 : 1\cdot20 = 0\cdot97$.

damit zusammen, daß f_{13} je nachdem, ob die Amplitude vom Atom 3 größer oder kleiner ist als die Amplitude von Atom 1, auf Zug oder Druck beansprucht wird. Im ersten Fall wirkt f_{13} auf m_1 im entgegengesetzten Sinn wie f_{12}, auf m_3 im gleichen Sinn wie f_{23}; im zweiten Fall wirken f_{13} und f_{12} bei m_1 gleichsinnig, f_{13} und f_{23} bei m_3 gegensinnig. Da die relative Amplitude von m_3 ceteris paribus von der Massenverteilung abhängt, so hängt es hiervon auch ab, ob ω_3 mit f_{13} zu- oder abnimmt. Wäre z. B. $m_1 = 16$, $m_2 = 12$, $m_3 = 20$, dann würde bei gleichen Kraftverhältnissen ω_3 ein wenig zunehmen. Aus Fig. 1 entnimmt man weiter, daß aus Symmetriegründen ω_3 und ω_4 von f_{22}, ω_7 von d_3 unabhängig sein müssen; ferner wird ω_2 nur wenig mit f_{12}, ω_3 wenig (siehe oben) mit f_{13} variieren.

Röntgenanalyse der Galliumbronzen[1]).

(20. Mitteilung über Metalle und Legierungen[2]).)

Von

E. Zintl und **O. Treusch.**

(Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 9. 36.)

Im System $Cu-Ga$ sind bei Zimmertemperatur drei intermediäre Phasen röntgenographisch nachweisbar. Cu nimmt gegen 15 Atomproz. Gallium unter Gitterweitung auf (α-Phase). Im Bereich von 20 bis 24 Atomproz. Gallium erhaltene Pulverdiagramme lassen sich deuten als Überlagerung der Interferenzmuster dreier Phasen α, μ und δ, von denen μ wahrscheinlich hexagonal dichteste Kugelpackung mit $a=2\cdot594$ Å, $c=4\cdot229$ Å hat. Die δ-Phase konnte in Übereinstimmung mit Angaben von F. Weibke als Kristallart vom Typ des γ-Messings identifiziert werden (kubisch, $a=8\cdot711$ Å, Formel Cu_9Ga_4 entsprechend einer Valenzelektronenkonzentration 21/13). Die dritte intermediäre Phase φ hat ein enges Homogenitätsgebiet bei ungefähr 58 Atomproz. Gallium; ihre Struktur wurde mit Hilfe von Einkristallaufnahmen ermittelt. Sie ist tetragonal mit $a=2\cdot830$ Å, $c=5\cdot831$ Å und enthält 3 Atome pro Zelle in den Lagen 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}x$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}y$ ($x=0\cdot70$, $y=0\cdot27$). Aus den Atomabständen läßt sich eine geordnete Verteilung der beiden Atomsorten auf die Gitterpunkte wahrscheinlich machen; es handelt sich danach um eine durch Mischkristallbildung stabilisierte, im reinen Zustand nicht existierende Verbindung $CuGa_2$. Die Struktur der Kristallart φ läßt sich als tetragonales Schichtengitter beschreiben; blättchenförmige Ausbildung und hohe Spaltbarkeit senkrecht zur tetragonalen Hauptachse sind damit in Übereinstimmung.

Ein Vergleich des legierungschemischen Verhaltens von Germanium, Zinn und Blei mit dem ihrer Nachbarn Gallium, Indium und Thallium ist im Hinblick auf die Abgrenzung der Anionenbildner[3]) im periodischen System von Interesse. Während z. B. in der Nickelarsenidstruktur von $PtBi$ sich das Wismut durch Zinn oder Blei ersetzen läßt, ist ein Austausch gegen Indium oder Thallium ohne Konstitutionsänderung nicht möglich, obwohl Indium und Zinn, sowie Thallium und Blei nahezu gleiche Atomradien haben[4]). In

---

[1]) Dissertation der Technischen Hochschule zu Darmstadt, eingereicht am 2. Februar 1935 bei der Abteilung für Chemie.

[2]) 19. Mitteilung: Brauer, G. und Haucke, W., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 304. [3]) Vgl. Zintl, E. und Kaiser, H., Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 113. [4]) Konstitution von $PtTl$: Zintl, E. und Harder, A., Z. Elektrochem. 41 (1935) 767. Über $PtBi$, $PtPb$, $PtGa$ und $PtIn$ soll später berichtet werden.

den Fluoritstrukturen Mg_2Ge, Mg_2Sn und Mg_2Pb lassen sich die negativen Partner nicht durch *Ga*, *In* und *Tl* ersetzen[1]). Unter den Verbindungen des Zinns oder Bleies mit sehr unedlen Metallen sind nach den bisherigen Ergebnissen die an unedlem Metall reichsten valenzmäßig zusammengesetzt[2]), für Indium und Thallium gilt dies nicht mehr[3]).

Aus solchen Gründen untersuchten wir die Legierungen des Galliums mit Kupfer, und zwar zunächst nur bei Zimmertemperatur. Unsere Ergebnisse bedürfen noch der Ergänzung hinsichtlich der bei höherer Temperatur existierenden Phasen. Die Struktur der Galliumbronzen ist überdies von Interesse im Vergleich zu jener der viel untersuchten Kupfer—Aluminium-Legierungen.

Nach Beendigung unserer Arbeit erschien eine Mitteilung von F. Weibke[4]) über das Zustandsdiagramm des Systems *Cu—Ga*. Soweit eine sichere Zuordnung möglich war, sind im folgenden die einzelnen Kristallarten mit den von Weibke hierfür gewählten griechischen Buchstaben bezeichnet worden.

Herstellung der Legierungen.

Als Ausgangsmaterialien dienten Gallium von den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall und Elektrolytkupfer der Firma E. Merck. Oxydfreie abgewogene Metallproben im Gesamtgewicht von ungefähr 1·2 g wurden in evakuierten, zugeschmolzenen Quarzröhrchen bei 1100° unter kräftigem Schütteln zur Legierung vereinigt und im Laufe von 4 Stunden abgekühlt. Einwaage und Gewicht des Regulus stimmten in allen Fällen so gut überein, daß sich eine Analyse erübrigte.

Das durch Abfräsen unter Kohlendioxyd hergestellte Pulver temperten wir vor der Röntgenaufnahme mehrere Stunden im Vakuum bei 400°. Leichter schmelzende Pulverproben höheren Galliumgehaltes wurden vor der Untersuchung nicht so hoch erhitzt oder nur einige Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

---

1) Unveröffentlichte Versuche. 2) Untersuchungen über die Struktur der valenzmäßig zusammengesetzten Verbindungen von *Li, Na, K* mit den Anionenbildnern der IV. und V. Gruppe sind im Gang (mit A. Harder und G. Brauer). In der Reihe Li_3N, Li_3P, Li_3As, Li_3Sb, Li_3Bi tritt sowohl zwischen Li_3N und Li_3P als auch bei Li_3Sb Konstitutionswechsel ein; Na_3Bi, Na_3Sb, Na_3As, K_3Bi und K_3Sb haben dieselbe Struktur wie Li_3As. 3) Vgl. Zintl, E. und Brauer, G., Z. Elektrochem. **41** (1935) 297. 4) Weibke, F., Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934) 293.

Röntgenanalytischer Nachweis intermediärer Phasen bei Zimmertemperatur[1]).

W. Hume-Rothery, G. W. Marbott und K. M. Ch. Evans[2]), sowie F. Weibke haben bereits festgestellt, daß Kupfer bei Zimmertemperatur bis gegen 20 Atomproz. Gallium unter Gitterweitung aufnehmen kann (α-Phase). Bei einem Gehalt der Legierung von 20·2 Atomproz. Gallium beobachteten wir schon starke neue Linien im Pulverdiagramm; die Grenze des α-Gebietes sollte danach bei Raumtemperatur unter 20 Atomproz. *Ga* liegen.

Wie unten gezeigt wird, lassen sich die neuen Linien zum großen Teil einer Kristallart mit hexagonal dichtester Kugelpackung zuschreiben, die wir mit μ bezeichnen. Sie ist wahrscheinlich mit keiner der von Weibke im Zustandsdiagramm aufgeführten Phasen identisch.

Zwischen 30 und 40 Atomproz. Gallium trat abermals ein neues Linienmuster in Erscheinung. Es gehört einer Kristallart δ an, die gleich der δ-Phase im System $Cu-Al$ (Cu_9Al_4) eine Struktur vom Typus des γ-Messings hat.

Noch größere Galliumgehalte führten zu einer dritten intermediären Kristallart φ, homogen bei etwa 58 Atomproz. Gallium, welche ein linienreiches Pulverdiagramm lieferte. Mit Hilfe von Einkristallaufnahmen konnte ihre Struktur ermittelt werden, die als tetragonales Schichtengitter beschrieben werden kann.

Darüber hinaus tritt freies Gallium auf, das anscheinend nur sehr wenig Kupfer löst, denn seine Linien werden bei Kupferzusatz kaum verschoben.

Struktur der δ-Phase.

Mit Hilfe der Hullschen Kurven konnten die Pulverdiagramme der δ-Phase kubisch beziffert werden. Für die Gitterkonstante der mit Kupfer gesättigten δ-Phase fanden wir den Wert $a = 8{\cdot}711$ Å. Die Dichte wurde pyknometrisch zu 8·27 ermittelt und daraus folgt eine Atomzahl der Basisgruppe von 50·6.

Diese Befunde und ein Vergleich der Röntgenintensitäten mit jenen von Cu_9Al_4 oder γ-Messing beweisen das Vorliegen einer γ-Struktur. F. Weibke kam zu dem gleichen Ergebnis und fand

[1]) In der zitierten Arbeit von F. Weibke finden sich Strichzeichnungen einer Anzahl von Pulverdiagrammen der Galliumbronzen, die meist viel mehr Linien haben als unsere Aufnahmen, weil sie anscheinend mit ungefilterter Strahlung hergestellt wurden. [2]) Hume-Rothery, W., Marbott, G. W. und Evans, K. M. Ch., Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **233** (1934) 76.

für die Gitterkonstante auf der Kupferseite des Homogenitätsgebietes $a = 8{\cdot}710$ Å. Angesichts dieser Übereinstimmung erübrigt sich die Wiedergabe der Auswertungen unserer Diagramme.

Struktur der μ-Phase.

Die Konstitutionsaufklärung der μ-Phase bot Schwierigkeiten, weil Interferenzen von Legierungen mit 20·2, 21·0 und 24·0 Atomproz. Gallium zunächst nicht einwandfrei den Phasen α, μ und δ zugeordnet werden konnten. Versuche zur graphischen Indizierung mit den HULLschen Kurven ergaben jedoch, daß die μ-Phase möglicherweise hexagonale Struktur hat. In Tabelle 1 ist das Pulverdiagramm einer 21·0 Atomproz. Gallium enthaltenden Legierung in dieser Weise beziffert. Danach kommen die Linien zum Teil von einer hexagonalen Phase μ, und die übrigen, ausnahmslos schwachen Interferenzen von der benachbarten δ-Phase.

Ist diese Deutung richtig, so muß die Legierung aber auch noch α-Mischkristalle enthalten haben. Deren Interferenzen fallen alle mit solchen von μ oder δ zusammen. Die mit 332 bezeichnete Linie der δ-Phase fällt nicht mit einer Interferenz der μ-Phase zusammen, ist jedoch im Vergleich zu den übrigen in Tabelle 1 verzeichneten δ-Linien auffallend stark. Da sie im Pulverdiagramm der reinen Kristallart nur zu den schwächeren Linien gehört und andererseits die stärksten Linien des δ-Diagramms im vorliegenden Fall nur geringe Intensität haben, so muß die Interferenz 332 durch eine Linie einer dritten Phase verstärkt sein. Tatsächlich fallen α 200 und δ 332 praktisch zusammen.

Wir nehmen also an, daß unsere Legierung mit 21·0 Atomproz. Gallium aus α, μ und wenig δ bestand, d. h. nicht im Gleichgewicht war. Gestützt wird dieses Ergebnis durch Intensitätsvergleiche in Aufnahmen von Bronzen mit 21·0, 24·0 und 27·0 Atomproz. Gallium. Im Verhältnis zu μ 101 (siehe Tabelle 1) wird nämlich mit steigendem Galliumgehalt α 111 + μ 002 schwächer, δ 330 + δ 411 aber stärker, wie es der Phasenfolge α, μ, δ entspricht.

Eine 6 Stunden bei 400° getemperte Probe mit 24·0 Atomproz. Gallium gab die Linien μ 002 + α 111, δ 330 + δ 411 und μ 101 in etwa gleicher Stärke. Neuntägiges Tempern bei 400° und Abkühlen während einiger Stunden änderte das Intensitätsverhältnis: Die beiden erstgenannten Linien wurden schwächer als die dritte, und zwar war dieser Effekt bei der ersten Linie sehr deutlich, bei der

Tabelle 1. Pulverdiagramm einer Galliumbronze mit 21·0 Atomproz. *Ga*. Kupferstrahlung (Nickelfilter). Filmdurchmesser 114·6 mm. Stäbchendicke 0·5 mm.

Int.	ϑ	*hkl* μ	*hkl* δ	*hkl* α	$\sin^2\vartheta\,(\mu)$ gef.	$\sin^2\vartheta\,(\mu)$ ber.
sss	19° 6′		3 2 1			
m	19° 59′	1 0 0			0·1168	0·1172
sst	21° 23′	0 0 2		1 1 1	0·1329	0·1324
s	21° 57′		3 3 0 + 4 1 1			
st	22° 48′	1 0 1			0·1502	0·1503
st	24° 48′		3 3 2	2 0 0		
ssss	26° 45′		4 3 1 + 5 1 0			
s—m	29° 53′	1 0 2			0·2482	0·2496
sss	31° 50′		6 0 0 + 4 4 2			
st—sst	36° 30′	1 1 0		2 2 0	0·3538	0·3516
m(—s)	40° 2′	1 0 3			0·4138	0·4151
sss	40° 23′		5 5 2 + 6 3 3 + 7 2 1			
sss	43° 15′	2 0 0			0·4695	0·4688
sst—st	44° 14′	1 1 2		3 1 1	0·4866	0·4840
s	45° 9′	2 0 1			0·5026	0·5019
sss	45° 48′		8 1 1 + 7 4 1 + 5 5 4			
m	46° 45′	0 0 4		2 2 2	0·5305	0·5296
sss	48° 24′		8 2 2 + 6 6 0			
sss	50° 54′	2 0 2			0·6023	0·6012
sss	53° 26′	1 0 4			0·6451	0·6468
s	57° 20′		8 5 1 + 7 5 4 + 9 3 0	4 0 0		
s	61° 14′	2 0 3			0·7684	0·7667
sss	64° 56′	2 1 0			0·8205	0·8204
m	66° 17′ (α_1)		10, 2, 2 + 6 6 6	3 3 1		
s	66° 32′ (α_2)					
s	67° 30′ (α_1)	2 1 1			0·8536	0·8531
ss	67° 53′ (α_2)				0·8583	0·8571
m	69° 39′ (α_1)	1 1 4		4 2 0	0·8791	0·8799
s	70° 0′ (α_2)				0·8830	0·8848

μ-Phase: $\sin^2\vartheta(\alpha) = 0{\cdot}1172(h^2+hk+k^2)+0{\cdot}03310\,l^2$; $CuK\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 2{\cdot}595$ Å; $c = 4{\cdot}230$ Å; $c/a = 1{\cdot}630$. $\sin^2\vartheta(\alpha_1) = 0{\cdot}11715\,(h^2+hk+k^2)+0{\cdot}03303\,l^2$; $CuK\alpha_1 = 1{\cdot}537$ Å; $a = 2{\cdot}593$ Å; $c = 4{\cdot}229$ Å; $c/a = 1{\cdot}631$. $\sin^2\vartheta(\alpha_2) = 0{\cdot}1177\,(h^2+hk+k^2)+0{\cdot}03323\,l^2$; $CuK\alpha_2 = 1{\cdot}541$ Å; $a = 2{\cdot}593$ Å; $c = 4{\cdot}227$ Å; $c/a = 1{\cdot}630$.

zweiten eben noch erkennbar. Die thermische Behandlung verringerte also die Menge von α und δ zugunsten von μ.

Nach Weibke existiert bei etwa 25 Atomproz. *Ga* oberhalb 620° eine kubische, der Kristallart Cu_3Al weitgehend ähnliche β-Phase. Sie zerfällt bei 620° eutektoid in $\alpha+\gamma$ und γ geht unter 489° in δ über. Weibke fand weiterhin in diesem Konzentrationsgebiet bei etwa 330° Unstetigkeiten auf den Differential-, Abkühlungs- und Erhitzungskurven, die er mit analogen Feststellungen von D. Stockdale[1]) am System $Cu-Al$ in Zusammenhang bringt. Nach J. H. An-

[1]) Stockdale, D., J. Inst. Metals **28** (1922) 273; **31** (1924) 275.

DREW[1]) handelt es sich hier um das Auftreten metastabiler Zwischenstufen der Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha + \delta$; G. WASSERMANN[2]) hat dies durch Röntgenuntersuchungen bestätigt.

Für die Abmessungen des hexagonalen Elementarkörpers der μ-Phase ergeben sich aus Tabelle 1 die Werte $a = 2{\cdot}593$ Å, $c = 4{\cdot}228$ Å, $c/a = 1{\cdot}63$. Das Achsenverhältnis entspricht dem einer hexagonal dichtesten Kugelpackung. Eine solche Struktur würde zwei Atome im Elementarkörper aufweisen. Wir bestimmten die Dichte der 21·0 Atomproz. Gallium enthaltenden Legierung und fanden $D = 8{\cdot}65$. Hieraus berechnet sich mit dem durchschnittlichen Atomgewicht 64·8 die Atomzahl der Basisgruppe zu 1·99, also 2. Die Inhomogenität der Probe fälschte das Ergebnis deshalb nicht merklich, weil nur wenig δ vorhanden war und andererseits α und μ als kubische und hexagonale Kugelpackung gleiche Raumerfüllung haben.

Achsenverhältnis und Zelleninhalt der μ-Phase deuten also übereinstimmend auf hexagonal dichteste Kugelpackung. Die beiden Atome des Elementarkörpers müßten dann in den Lagen 000 und $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$ sein. Eine solche Anordnung verlangt Auslöschungen für $h - k = 3n$ und l ungerade. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß diese Auswahlregel tatsächlich zuzutreffen scheint, denn es fehlen im untersuchten Winkelbereich nur jene Linien der μ-Phase, die der eben genannten Bedingung gehorchen.

Der weitere Beweis für das Vorliegen einer hexagonalen Kugelpackung durch Vergleich beobachteter und berechneter Intensitäten wird durch die Koinzidenzen von α-, μ- und δ-Linien im Pulverdiagramm erschwert. Man kann aber den Intensitätsbeitrag der zu μ benachbarten Phasen rechnerisch berücksichtigen und kommt dann zu einer durchaus befriedigenden Übereinstimmung mit der Beobachtung. Am einfachsten gestaltet sich die Rechnung für eine nur aus α und μ bestehende Probe, weil die Reflexionsintensitäten der im γ-Messingtyp kristallisierenden δ-Phase von zahlreichen Parametern abhängen. Wir berechneten daher die Intensitäten des in Tabelle 1 ausgewerteten Pulverdiagramms einer Legierung mit 21·0 Atomproz. Gallium, weil diese Probe neben μ und α nur so wenig δ enthielt, daß der Intensitätsbeitrag von δ-Linien im Falle einer Koinzidenz mit μ-Linien vernachlässigt werden konnte. Bei Koinzidenz von μ- und α-Linien wurde die berechnete Intensität der

[1]) ANDREW, J. H., J. Inst. Metals **13** (1915) 249. [2]) WASSERMANN, G., Metallwirtsch. **13** (1934) 133.

μ-Linie um einen Betrag proportional der berechneten Intensität der darauffallenden α-Linie vermehrt:

$$J = J_\mu + C J_\alpha.$$

Der für das ganze Diagramm konstante Proportionalitätsfaktor C hängt vom Mengenverhältnis $\mu : \alpha$ ab; er wurde durch Probieren ermittelt. Aus Tabelle 2 und Fig. 1 geht hervor, daß man auf diese

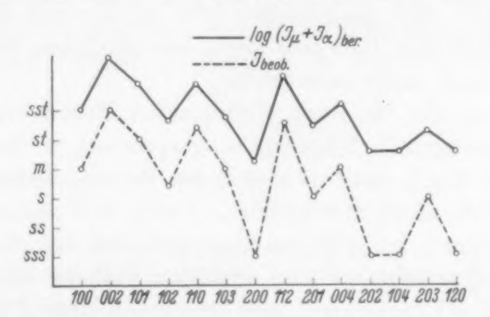


Fig. 1. Vergleich berechneter und beobachteter Intensitäten im Pulverdiagramm einer Galliumbronze mit 21·0 Atomproz. Gallium.

Weise eine befriedigende Übereinstimmung mit der Beobachtung erzielen kann; der Vergleich wurde nur bis zur beginnenden Aufspaltung des α-Dubletts durchgeführt, weil von da an die Schätzung der Linienschwärzungen unsicher wird.

Tabelle 2. Intensitäten im Pulverdiagramm der *Cu—Ga*-Bronze mit 21·0 Atomproz. *Ga* (Kupferstrahlung).

hkl μ	*hkl* α	J_μ	J_α	$J = J_\mu + 2J_\alpha$	Linien-schwärzung
1 0 0		46		46	m
0 0 2	1 1 1	13	402	817	sst
1 0 1		187		187	st
1 0 2		25		25	s—m
1 1 0	2 2 0	25	96	217	st—sst
1 0 3		28		28	m—s
2 0 0		4		4	sss
1 1 2	3 1 1	28	107	242	sst—st
2 0 1		20		20	s
0 0 4	2 2 2	1	32	65	m
2 0 2		5		5	sss
1 0 4		5		5	sss
2 0 3		15		15	s
2 1 0		5		5	sss

Zur Intensitätsberechnung diente die Beziehung

$$J = H \cdot |S|^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta},$$

worin H = Flächenhäufigkeit, S = Strukturfaktor. Da Kupfer und Gallium nahe gleiches Streuvermögen haben, so wurden die Atomformfaktoren für beide Atomsorten einer nach den Angaben von L. Pauling und J. Sherman[1]) gezeichneten F-Kurve des Kupfers entnommen. Ob *Cu* und *Ga* geordnet oder regellos auf die Punkte des μ-Gitters verteilt sind, läßt sich wegen des ähnlichen Streuvermögens röntgenographisch nicht entscheiden.

Wenn auch die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen bei der μ-Phase für hexagonale Kugelpackung sprechen, so halten wir doch die Frage nach der Konstitution und den Bildungsbedingungen dieser Kristallart noch nicht für geklärt. Dazu sind insbesondere auch Röntgenaufnahmen bei höheren Temperaturen erforderlich, wie sie vor allem G. Wassermann[2]) im analogen Fall der eutektoiden Umwandlung von β-Aluminiumbronze erfolgreich durchführte.

Struktur der Kristallart φ.

Pulverdiagramme der Kristallart φ sind linienreich und reichen zur Strukturbestimmung nicht aus. Es gelang jedoch, einen Einzelkristall auf folgende Art zu erhalten: Eine Legierung mit 75 Atomproz. Gallium, die nach Ausweis ihres Pulverdiagramms außer φ-Kristallen schon freies (mit Kupfer gesättigtes) Gallium enthielt, wurde nach dem Verschmelzen im Quarzröhrchen und langsamer Abkühlung nochmals über den Schmelzpunkt des Galliums auf etwa 40° erwärmt. Beim Abschleudern des verflüssigten Metalls blieb ein Aggregat sehr dünner, rechteckiger Blättchen der Kristallart φ zurück. Mit Hilfe eines stereoskopischen Präpariermikroskops wurde ein solches Blättchen von etwa 0·5 mm Kantenlänge isoliert und mit einer Spur Paraffin an der Innenwand eines mit Argon gefüllten und dann abgeschmolzenen Markröhrchens befestigt. Dabei ließ sich eine geringe Verbiegung des Blättchens nicht vermeiden; es gab daher verwaschene Röntgenreflexe, jedoch beeinträchtigte dies nicht die rein geometrische Auswertung der Diagramme.

[1]) Pauling, L. und Sherman, J., Z. Kristallogr. **81** (1931) 26. [2]) Wassermann, G., Metallwirtsch. **13** (1934) 133. Vgl. dazu auch Dehlinger, U., Metallwirtsch. **13** (1934) 205. Kurdjumow, G. und Stelletzky, T., Metallwirtsch. **13** (1934) 304. Kaminsky, E., Kurdjumow, G. und Neumarx, W., Metallwirtsch. **13** (1934) 373.

Die Drehkristallaufnahme um eine Blättchenkante in einer Kamera vom Radius 57·3 mm zeigte eine Schichtlinie im Abstand 36·9 mm von den Äquatorialreflexen. Daraus folgt die Identitätsperiode 2·84 Å längs der Drehachse.

Äquator und Schichtlinie dieses Diagramms wurden im WEISSENBERG-BÖHMschen Röntgengoniometer analysiert und aus den Koordinaten der Reflexe wurde auf graphischem Weg der in Fig. 2 dargestellte Ausschnitt aus dem reziproken Translationsgitter erhalten. Die gestrichelten Verbindungslinien, z. B. von 001 zu 101, geben in

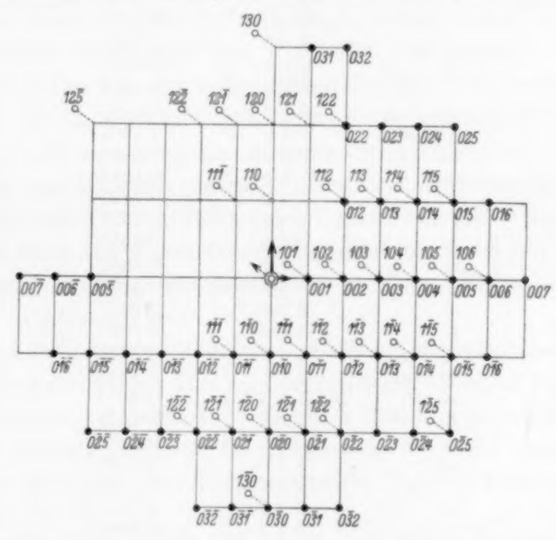


Fig. 2. Reziprokes Translationsgitter der φ-Galliumbronze nach Konstruktion aus den Goniometeraufnahmen eines um [100] gedrehten Kristalls.

perspektivischer Darstellung die Richtung der Drehachse, welche auf der Zeichenebene senkrecht steht.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, läßt sich das reziproke Translationsgitter durch ein orthogonales Vektorentripel beschreiben. Aus den Glanzwinkeln der Reflexe 010, 020, 030 (Goniometeraufnahme) berechnete sich die Identitätsperiode längs [010] im Mittel zu 2·83 Å, also praktisch gleich groß wie längs der Drehachse [100]. In der dritten Richtung [001] ergab sich aus den Interferenzen $00l$ der Goniometeraufnahmen ein Parameter von 5·80 Å. Vermutlich handelt es sich also um einen tetragonalen Elementarkörper mit den Achsen $a = 2{\cdot}83$ Å und $c = 5{\cdot}80$ Å. Gestützt wird diese Annahme

zunächst durch die Tatsache, daß sich das Pulverdiagramm der 58 Atomproz. Gallium enthaltenden Bronze entsprechend beziffern läßt, wie aus Tabelle 3 hervorgeht. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß unsere Aufnahmen außer den in Tabelle 3 verzeichneten Inter-

Tabelle 3. Pulverdiagramm einer Galliumbronze mit 58·0 Atomproz. Gallium (Kristallart φ). *CuKα*-Strahlung. Filmdurchmesser 114·6 mm. Stäbchendicke 0·5 mm.

ϑ	Int.	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
7° 33′	s—m	0 0 1	0·0173	0·0174
15° 18′	s—ss	0 0 2	0·0696	0·0696
15° 47′	m	0 1 0	0·0740	0·0740
17° 35′	st	0 1 1	0·0913	0·0914
22° 18′	sst	0 1 2	0·1440	0·1436
22° 38′	sst—st	1 1 0	0·1481	0·1479
23° 18′	m	0 0 3	0·1565	0·1566
23° 56′	ss	1 1 1	0·1646	0·1653
27° 47′	s	1 1 2	0·2173	0·2175
31° 48′	s	0 0 4	0·2777	0·2784
32° 56′	m	0 2 0	0·2956	0·2958
33° 32′	m	1 1 3	0·3052	0·3045
33° 53′	ssss	0 2 1	0·3108	0·3132
37° 09′	ss	0 2 2	0·3647	0·3654
37° 27′	s	1 2 0	0·3697	0·3698
38° 30′	s(—m)	1 2 1	0·3875	0·3872
40° 51′	m(—s)	1 1 4	0·4278	0·4263
41° 38′	st	0 0 5 + 1 2 2	0·4414	0·4350
42° 20′	m	0 2 3	0·4535	0·4524
45° 38′	m—st	0 1 5	0·5110	0·5090
46° 05′	ssss	1 2 3	0·5189	0·5264
49° 18′	m—s	0 2 4 α_1	0·5748	0·5740
49° 24′	s	0 2 4 α_2	0·5765	0·5758
49° 45′	ss	1 1 5 α_1	0·5825	0·5828
49° 51′	sss	1 1 5 α_2	0·5842	0·5829
50° 18′	m—s	2 2 0 α_1	0·5920	0·5913
50° 24′	s	2 2 0 α_2	0·5937	0·5930
53° 38′	sss	1 2 4 α_1	0·6484	0·6480
53° 44′	ssss	1 2 4 α_2	0·6501	0·6482
54° 30′	ss	0 3 0 α_1	0·6628	0·6652
54° 36′	sss	0 3 0 α_2	0·6644	0·6671
55° 44′	ss	0 3 1 α_1	0·6830	0·6826
55° 50′	sss	0 3 1 α_2	0·6846	0·6845
56° 53′	ss	0 1 6 α_1	0·7015	0·7003
56° 59′	sss	0 1 6 α_2	0·7031	0·7027
58° 53′	s	0 3 2 α_1	0·7329	0·7339
58° 59′	ss	0 3 2 α_2	0·7345	0·7352
59° 15′	m	1 3 0 α_1	0·7386	0·7391
59° 21′	sss	1 3 0 α_2	0·7401	0·7412

$\sin^2\vartheta(\alpha) = 0{\cdot}07395\,(h^2+k^2) + 0{\cdot}01739\,l^2$; $CuK\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 2{\cdot}830$ Å; $c = 5{\cdot}835$ Å; $c/a = 2{\cdot}062$. $\sin^2\vartheta(\alpha_1) = 0{\cdot}07391\,(h^2+k^2) + 0{\cdot}01741\,l^2$; $CuK\alpha_1 = 1{\cdot}537$ Å; $a = 2{\cdot}827$ Å; $c = 5{\cdot}824$ Å. $\sin^2\vartheta(\alpha_2) = 0{\cdot}07410\,(h^2+k^2) + 0{\cdot}01745\,l^2$; $CuK\alpha_2 = 1{\cdot}541$ Å; $a = 2{\cdot}831$ Å; $c = 5{\cdot}833$ Å.

ferenzen noch einige äußerst schwache Linien aufweisen, die aber sämtlich mit Reflexen der δ-Phase zusammenfallen; sie ließen sich durch Tempern nicht beseitigen, und wir schreiben sie einer kleinen Menge der δ-Phase zu, die in der Bronze mit 58 Atomproz. Gallium noch enthalten war. Vielleicht beginnt das Homogenitätsgebiet der φ-Phase erst bei ein wenig höheren Galliumgehalten oder die Gleichgewichte stellen sich beim Abkühlen nur sehr langsam ein; letzteres wurde von WEIBKE festgestellt und als erschwerend für die thermoanalytische Untersuchung hervorgehoben.

Gleiche Länge zweier Achsen einer orthogonalen Translationsgruppe beweist noch nicht das Vorliegen tetragonaler Symmetrie, vielmehr sollte dies aus den Intensitäten der Einkristallreflexe hervorgehen. Wie schon erwähnt, geben aber die blättchenförmigen und sehr biegsamen Kristalle infolge geringer Deformationen nur zerfaserte Reflexe und sie konnten deshalb nicht zur Entscheidung benutzt werden. Die Annahme tetragonaler Symmetrie ist jedoch gerechtfertigt, weil man auf dieser Grundlage eine Struktur der φ-Kristalle ableiten kann, welche die beobachteten Intensitäten des Pulverdiagramms bestens erklärt.

Die Dichte einer 58·0 Atomproz. Gallium enthaltenden Legierung wurde pyknometrisch zu $D = 7{\cdot}24$ festgestellt. Daraus folgt mit den Gitterkonstanten $a = 2{\cdot}830$ Å, $c = 5{\cdot}835$ Å und einem mittleren Atomgewicht 67·1 (entsprechend 58 Atomproz. *Ga*) die Atomzahl der Basisgruppe zu 3·05. Die Elementarzelle der φ-Phase enthält also 3 Atome.

Die Röntgendaten liefern in unserem Fall nur das Schwerpunktsgitter, weil *Cu* und *Ga* mit den Atomnummern 29 und 31 sich im Streuvermögen nur wenig unterscheiden; lediglich die Periodizität der Atomschwerpunktslagen wird durch den Elementarkörper mit 3 Atomen beschrieben. Es ist also röntgenographisch nicht zu entscheiden, ob *Cu*- und *Ga*-Atome regellos oder geordnet auf die Gitterpunkte verteilt sind. Die Strukturdiskussion vereinfacht sich in unserem Fall auf die Lokalisierung dreier Atome gleichen Streuvermögens.

Systematische Auslöschungen treten nicht auf, vielmehr konnten fast alle im untersuchten Winkelbereich nach der quadratischen Form zu erwartenden Reflexe beobachtet werden. Diese Feststellung führt zur Einschränkung der Raumgruppen auf D_{4h}^1, V_d^1, D_4^1, C_{4v}^1, C_{4h}^1, S_4^1 und C_4^1. Eine gleiche Auswahl an Raumgruppen folgt aus der Be-

dingung, daß 3 Atome in der tetragonalen Zelle untergebracht werden müssen. Da weiterhin die 1- und 2-zähligen Punktlagen dieser Raumgruppen[1]) zum Teil dieselben sind, so kann die Diskussion auf D^1_{4h}, C^1_{4v} und S^1_4 beschränkt werden. Nach Ausscheidung aller Kombinationen der 1- und 2-zähligen Lagen, die grobe Verstöße gegen die beobachteten Intensitäten erzeugen würden, bleiben zwei Möglichkeiten der Anordnung:

1. $000,\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}u,\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{u}$.
2. $000,\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}x,\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}y$.

Es genügt, lediglich die zweite Möglichkeit näher zu prüfen, weil die erste nur den Spezialfall $y = -x$ darstellt. Mit

$$x = 0{\cdot}70 \text{ und } y = 0{\cdot}27$$

erhält man die beste Übereinstimmung des Ganges der Linienschwärzungen und der nach

$$J = H \cdot |S|^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta}$$

berechneten Intensitäten (vgl. Fig. 3). Wird $y = -x$ gesetzt, so ist die Übereinstimmung weniger befriedigend.

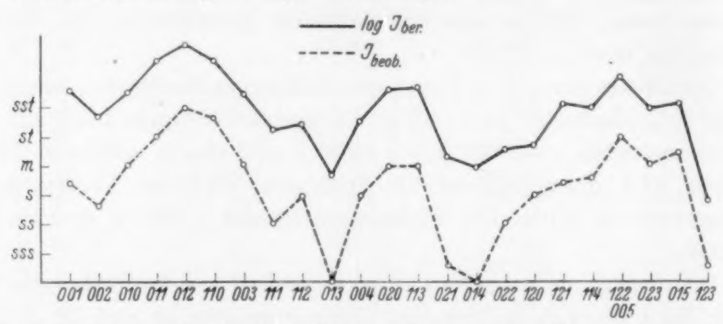


Fig. 3. Vergleich berechneter Intensitäten und geschätzter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm der φ-Galliumbronze.

Fig. 4 zeigt die Elementarzelle mit den Atomen

I in 000,
II in $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0·70,
III in $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0·27.

Für die Atomabstände berechnen sich daraus folgende Werte:

I—II = 2·66 Å,
I—III = 2·55 Å,
II—III = 2·51 Å.

[1]) Vgl. die Mark-Rosbaudschen Tabellen in Mark, H., Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Leipzig 1926.

Während die Entfernungen I—III und II—III nahe gleich sind, ist I—II auffallend größer. Im Sinne der Radienhypothese muß infolgedessen dem Atom III eine kleinere Wirkungssphäre als den Atomen I und II zugeschrieben werden. Da II und III gleiche Koordinationszahl haben, so kann dieser Unterschied nur daher kommen, daß in den Positionen III vorzugsweise Kupferatome sitzen, während die größeren Atome des Galliums in den Lagen I und II angehäuft sind. Tatsächlich entspricht der halbe Abstand I—II mit 1·33 Å dem Galliumradius 1·34 Å (für Achterkoordination) und nach Abzug von 1·33 Å erhält man aus den Entfernungen I—III und II—III im Mittel 1·20 Å für den Radius des Kupferatoms, der von V. M. GOLDSCHMIDT zu 1·24 Å in Achterkoordination angegeben wird.

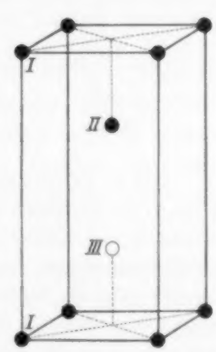


Fig. 4. Elementarzelle der φ-Galliumbronze.

Wir kommen also auf Grund der Atomabstände zu dem Ergebnis, daß die beiden Atomsorten nicht völlig ungeordnet auf die Gitterpunkte verteilt sind. Eine der Formel $CuGa_2$ entsprechende Ordnung wird angestrebt, aber nicht ganz erreicht; sie würde 66 Atomproz. Gallium erfordern, während tatsächlich das Homogenitätsgebiet unter 60 Atomproz. *Ga* liegt. Man könnte die Kristallart φ als eine durch Mischkristallbildung mit Kupfer stabilisierte, in reinem Zustand aber nicht existierende Verbindung $CuGa_2$ bezeichnen.

$CuGa_2$ läßt sich als tetragonales Schichtengitter beschreiben: Längs der tetragonalen Hauptachse liegen quadratische Atomschichten aufeinander, die in der Reihenfolge *Cu*, *Ga*, *Cu*, *Cu*, *Ga*, *Cu* aus Kupfer- bzw. Galliumatomen bestehen. Blättchenförmige Ausbildung und hohe Spaltbarkeit senkrecht zur Hauptachse erscheinen wie bei anderen Schichtengittern als Folge dieses Aufbaues.

Zur Stöchiometrie binärer Natriumverbindungen.

(21. Mitteilung über Metalle und Legierungen).

Von

E. Zintl und **A. Harder**

(Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 9. 36.)

Durch Verschmelzen von Blei oder Zinn mit überschüssigem Natrium und Extraktion des freien Alkalimetalles mit flüssigem Ammoniak wurden die natriumreichsten Verbindungen des Zinns und Bleies in gut kristallisierter Form hergestellt. Ihre Zusammensetzung weicht von den Angaben der Literatur (Na_4Pb bzw. $Na_{31}Pb_8$, Na_4Sn) ab; sie entspricht den Formeln $Na_{15}Pb_4$ und $Na_{15}Sn_4$. Bei der Bleiverbindung ließ sich dieses Ergebnis durch eine vollständige Strukturanalyse bestätigen: $Na_{15}Pb_4$ kristallisiert kubisch, $a = 13{\cdot}29$ Å, Raumgruppe T_d^6, 16 Pb in Lage c ($u = 5/24$), 12 Na in Lage a, 48 Na in Lage e ($x = 0{\cdot}12$, $y = 0{\cdot}16$, $z = 0{\cdot}96$). Jedes Bleiatom ist von 12 Natriumatomen umgeben, die eine Koordinationsfigur ähnlich wie bei der hexagonal dichtesten Kugelpackung bilden. $Na_{15}Pb_4$ und $Cu_{15}Si_4$ haben den gleichen Gitterbau. $Na_{15}Sn_4$ ist rhombisch mit $a_1 = 9{\cdot}79$ Å, $a_2 = 22{\cdot}78$ Å, $a_3 = 5{\cdot}56$ Å, und 38 Atomen pro Zelle.

Während in allen anderen bis jetzt untersuchten Fällen die an unedlem Metall reichsten Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit Anionenbildnern valenzmäßige Zusammensetzung haben, bleibt der Natriumgehalt der entsprechenden Verbindungen des Zinns und Bleies hinter den Formeln Na_4Sn und Na_4Pb zurück. Anscheinend bezeichnen die Valenzregeln für binäre Natriumverbindungen von Elementen ein bis vier Stellen vor den Edelgasen bei völlig geordneter Atomverteilung eine obere Grenze des Natriumgehaltes, die im Fall stärkerer (Ionen-) Polarisation unter Umständen nicht mehr ganz erreicht wird.

In früheren Mitteilungen ist darauf hingewiesen worden, daß sich die Gruppe der zur Anionenbildung befähigten Elemente auch in der Zusammensetzung ihrer binären Verbindungen mit unedlen Metallen hervorhebt: Die jeweils an unedlem Metall reichsten Verbindungen sind nach den bis jetzt vorliegenden Angaben valenzmäßig zusammengesetzt, sie entsprechen formelmäßig den Salzen der einfachsten flüchtigen Hydride.

Diese Feststellungen gründeten sich bisher im wesentlichen auf thermoanalytische Messungen, bei denen die Zusammensetzung nicht mit großer Genauigkeit ermittelt werden kann. Nach solchen Unter-

suchungen werden in der Literatur die aus dem Schmelzfluß kristallisierenden, natriumreichsten Verbindungen des Zinns und Bleis mit den Formeln Na_4Sn und Na_4Pb beschrieben. F. WEIBKE[1]) stellte diese Verbindungen auf eine im Prinzip von P. LEBEAU[2]) angegebene Weise her durch Verschmelzen von Zinn oder Blei mit überschüssigem Natrium und Extraktion des freien Alkalimetalls mit flüssigem Ammoniak; die Analysendaten entsprachen gut den genannten Formeln.

CH. W. STILLWELL und W. K. ROBINSON[3]) schrieben jedoch neuerdings der Bleiverbindung die Formel $Na_{31}Pb_8$ zu. Sie fanden nämlich, daß sich das Pulverdiagramm kubisch mit $a = 13·27$ Å beziffern läßt; aus der zu 3·31 bestimmten Dichte berechneten sie 77·2 Atome im Elementarkörper. Die Autoren zogen daraus den Schluß, daß eine Struktur vom Typ des γ-Messings mit 78 Atomen pro Zelle vorliege, und da solche Kristallarten nach der Valenzelektronenregel 21 Valenzelektronen auf 13 Atome enthalten, so wurden im Elementarkörper 16 Atome Blei (mit je 4 Valenzelektronen) und 62 Atome Natrium angenommen.

Die Formel $Na_{31}Pb_8$ ist aber damit nicht überzeugend begründet. Es fehlt der mit Intensitätsberechnungen zu führende Nachweis einer γ-Struktur. Außerdem verliert die Valenzelektronenregel bei Legierungen sehr unedler Metalle ihre Gültigkeit, wie an zahlreichen Beispielen gezeigt worden ist[4]).

Thermoanalytisch kann zwischen $Na_{31}Pb_8$ und Na_4Pb nicht unterschieden werden. Wir stellten deshalb diese und die analoge Verbindung des Zinns in ähnlicher Weise her, wie dies F. WEIBKE getan hatte und bestimmten den Natriumgehalt möglichst genau. Die Resultate lassen sich gut durch die Formeln

$$Na_{15}Pb_4 \text{ und } Na_{15}Sn_4$$

wiedergeben. Angesichts dieser etwas komplizierten Zusammensetzung könnte man vielleicht vermuten, der Mindergehalt an Natrium gegenüber Na_4Pb und Na_4Sn sei durch die Darstellungsweise bedingt. Wir erhielten jedoch die beiden Verbindungen in Form von Kriställchen, die einige Zehntelmillimeter lang waren und

---

[1]) WEIBKE, F., Diplomarbeit. Hannover 1928. [2]) LEBEAU, P., Bull. Soc. chim. France [3] **23** (1900) 250. C. R. Acad. Sci. Paris **130** (1900) 502. [3]) STILLWELL, CH. W. und ROBINSON, W. K., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 127. [4]) ZINTL, E. und BRAUER, G., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 245.

keinerlei Korrosionserscheinungen, sondern völlig blanke, stark metallisch glänzende Oberflächen zeigten. Daß flüssiges Ammoniak unter 0° aus solchen Kriställchen Natrium ohne sichtbare Veränderung der spiegelnden Oberflächen herauslöst, ist höchst unwahrscheinlich.

Eine Bestätigung der Formeln $Na_{15}Pb_4$ und $Na_{15}Sn_4$ hat sich schließlich aus der röntgenometrischen Untersuchung ergeben. Beide Verbindungen wurden mit Hilfe von Einkristallaufnahmen vermessen. Die vollständige Strukturaufklärung ist vorläufig erst bei der Bleiverbindung gelungen; $Na_{15}Sn_4$ hat vermutlich eine nur wenig abweichende Konstitution. Übereinstimmend mit STILLWELL und ROBINSON fanden wir, daß die Bleiverbindung ein kubisches Gitter aufweist. Die Gitterkonstante bestimmten wir zu $a = 13{\cdot}29$ Å. In der Zelle sind aber nach unseren Messungen neben 16 Atomen Blei nicht 62, sondern 60 Atome Natrium. Eine auf dieser Grundlage durchgeführte Strukturdiskussion führte zu dem Ergebnis, daß $Na_{15}Pb_4$ die gleiche Atomanordnung aufweist, wie sie von F. R. MORRAL und A. WESTGREN[1]) für die Phase $Cu_{15}Si_4$ angegeben wurde. Nach dieser Feststellung dürfte die Richtigkeit unserer analytischen Resultate nicht mehr zweifelhaft sein.

$Na_{15}Sn_4$ kristallisiert rhombisch mit $a = 9{\cdot}79$, $b = 22{\cdot}78$, $c = 5{\cdot}56$ Å und enthält 38 Atome pro Zelle.

Die aus dem Schmelzfluß erhältlichen, natriumreichsten Verbindungen des Zinns und Bleis zeigen also schon deutliche Abweichungen von der valenzmäßigen Zusammensetzung. In der Gruppe der negativen Atomionen sind Sn^{4-} und Pb^{4-} am leichtesten polarisierbar[2]). Beim Übergang etwa von NaJ zu Na_2Te, Na_3Bi und schließlich zur natriumreichsten Bleiverbindung wird infolgedessen die Asymmetrie der Ladungsverteilung zwischen beiden Teilchensorten geringer. Beim Halogenid ist die valenzmäßige Zusammensetzung eine Folge der diskreten, ganzzahligen Ionenladungen, zum Aufbau eines elektrisch neutralen Kristalls müssen hier die Teilchen in einem ganzzahligen Mengenverhältnis zusammentreten. Beim Plumbid ist dagegen die Polarisation schon so weit gediehen, daß die Bedingung der Elektroneutralität auch bei kleinen Abweichungen von der Zusammensetzung Na_4Pb erfüllt werden kann und die Valenzregeln ihre strenge Gültigkeit verlieren.

---

1) MORRAL, F. R. und WESTGREN, A., Ark. Kem. Mineral. Geol. (B) **11** (1934) 1.

2) Vgl. dazu GRIMM, H. G. und WOLFF, H., Handb. d. Physik (GEIGER-SCHEEL), 2. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 964.

Nach diesen Feststellungen kann man auf Grund des bis jetzt vorliegenden experimentellen Materials folgendes sagen:

Die Valenzregeln bezeichnen für binäre Natriumverbindungen von Elementen 1 bis 4 Stellen vor den Edelgasen bei völlig geordneter Atomverteilung eine obere Grenze des Natriumgehaltes, die im Fall stärkerer (Ionen-)Polarisation unter Umständen nicht ganz erreicht wird.

Daß Li_3Bi, Li_3Sb, Li_3As, Li_3P, Na_3Bi, Na_3Sb, Na_3As, K_3Bi, K_3Sb eine diesen Formeln entsprechende Zusammensetzung haben, geht aus einer mit G. Brauer durchgeführten, noch nicht veröffentlichten Untersuchung über die Struktur dieser Verbindungen hervor.

Schließlich soll noch angeführt werden, daß es nicht gelungen ist, Lithium- oder Kaliumverbindungen des Bleies oder Zinns mit der bei $Na_{15}Pb_4$ angewandten Methode in gut kristallisierter Form zu erhalten. Extraktionsversuche lieferten Rückstände, die weit weniger Alkalimetall enthielten als der Zusammensetzung der thermoanalytisch nachgewiesenen, alkalireichsten Verbindung entsprach. Kalium—Blei-Legierungen gaben z. B. einen Rückstand der Zusammensetzung KPb.

Darstellung, Analyse und Bestimmung der Dichte von $Na_{15}Pb_4$ und $Na_{15}Sn_4$.

In einem mit Argon[1]) gefüllten, verschraubten und zugeschweißten Eisentiegel wurden 10 g Blei und 10 g Natrium bei 600° geschmolzen[2]), durch Schütteln gut vermischt und dann im Laufe von 48 Stunden langsam gekühlt. Dabei kristallisiert die Bleiverbindung aus dem überschüssigen, geschmolzenen Natrium und es entstehen gut ausgebildete Kriställchen.

Die erstarrte Schmelze wurde in ein Gerät befördert, das zur Extraktion des überschüssigen Natriums mit Hilfe von flüssigem Ammoniak diente. Bei allen diesen Operationen gewährleisteten die in unserem Laboratorium angewandten Methoden zur Handhabung luftempfindlicher Stoffe den Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit.

[1]) Das Argon verdanken wir der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth. [2]) Für das Zustandsdiagramm des Systems Na—Pb vgl. insbesondere Klaiber, H., Z. Elektrochem. **42** (1936) 258.

Um die Legierung ohne Oxydation aus dem Eisentiegel in das Extraktionsgefäß zu bringen, benutzten wir die in Fig. 1 gezeichnete Vorrichtung. Über den aufgekitteten Glasschliff *S* war das Gerät in Verbindung mit dem Extraktionsapparat und einer Anlage zur Herstellung reinen Stickstoffes. Der auf möglichst geringe Wandstärke abgedrehte Tiegel *T* wurde im Eisenrohr *R* mit Hilfe der Schrauben *A* so eingeklemmt, daß sein Boden durch den Spalt *Sp* hindurch unter Stickstoff abgesägt werden konnte. Dann wurde der Tiegel mit einem durch die zentrale Bohrung der Verschlußplatte *B* eingeführten Draht nach rechts verschoben, wieder festgeklemmt und der Kopf (konischer Stopfen mit Überwurfmutter, verschweißt) abgesägt. Letzterer konnte nach Abnahme der Platte *B* aus dem Gerät entfernt werden. Die Legierung befand sich jetzt in einer beiderseits offenen Hülse aus Eisenblech; nach Abklopfen der Eisenspäne beförderten wir sie durch *S* in den Extraktionsapparat. Während dieser Maßnahme hielt der eingeleitete Stickstoff die Luft fern.

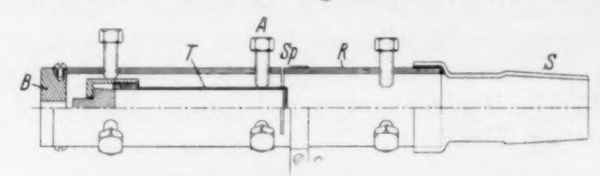


Fig. 1. Gerät zur Öffnung von Eisentiegeln unter Luftabschluß.

Wie bei allen derartigen Versuchen ist dem Schutzgas nach Möglichkeit immer nur der Austritt aus einer Öffnung zu gewähren; der Sägespalt *Sp* konnte durch eine Schelle *C*, die Bohrung in *B* durch einen Gummistopfen verschlossen werden.

Die Extraktion wurde in allen Fällen bei etwa $-50°$ so lange betrieben, bis das vom Präparat ablaufende Ammoniak nicht mehr blau gefärbt war. Im ersten Versuch erhielten wir schließlich ein farbloses Filtrat, im zweiten wurde die Extraktion über das Verschwinden der Blaufärbung hinaus noch längere Zeit fortgesetzt, wobei das ablaufende Ammoniak immer schwach grün[1]) aussah.

Auf dem Filter blieb ein Haufwerk aus tannenbaumartig verästelten, sechsseitigen Nädelchen zurück, die einige Zehntelmillimeter lang waren und ganz glatte, gut metallisch reflektierende Oberflächen hatten.

[1]) Ammoniakalische Polyplumbidlösungen sind grün, Polystannidlösungen rot gefärbt. Vgl. Zintl, E., Goubeau, J. und Dullenkopf, W., Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 1.

Die Darstellung der Zinnverbindung geschah in derselben Weise mit 6 g Zinn und 10 g Natrium je Ansatz. Hier färbte sich das flüssige Ammoniak bei längerer Extraktion rötlich, ein Zeichen, daß auch die Zinnverbindung ein wenig löslich ist. Als Rückstand erhielten wir gut ausgebildete, silberglänzende Nädelchen von einigen Zehntelmillimetern Länge.

Zur Analyse wurden die Präparate zunächst im Vakuum bei 150° von Ammoniak befreit, in evakuierten und abgeschmolzenen Glaskugeln gewogen, dann unter reinem Stickstoff mit einem großen Überschuß destillierten Quecksilbers amalgamiert und schließlich mit Wasser unter Luftausschluß zersetzt. Die entstandene Lauge wurde durch kurzes Kochen von etwa vorhandenen Spuren Ammoniak befreit und dann titriert. Wir erwähnten schon in einer früheren Mitteilung[1]), daß man auf diese Art den Alkaligehalt vieler Legierungen genau bestimmen kann; wichtig ist die Zugabe von so viel Quecksilber, daß alles vorhandene Blei oder Zinn davon gelöst wird, wichtig ist ferner der Ausschluß von Sauerstoff, da sonst Blei oder Zinn oxydiert werden und die Titration stören können. Zur Kontrolle der Arbeitsweise lösten wir 198,6 mg Natriummetall und 0·45 g Blei in überschüssigem Quecksilber, zersetzten mit Wasser und fanden bei der Titration der Lauge einen Verbrauch von 86·10 cm³ 0·1004 norm. HCl statt 86·02 cm³ nach der Rechnung.

Berechnet für Na_4Pb oder Na_4Sn: 80·00 Atomproz. Natrium; für $Na_{31}Pb_8$ oder $Na_{31}Sn_8$: 79·49 Atomproz. Natrium; für $Na_{15}Pb_4$ oder $Na_{15}Sn_4$: 78·95 Atomproz. Natrium.

Gefunden bei der Bleiverbindung nach Extraktion bis zum Verschwinden der Blaufärbung des Ammoniaks: 79·10 Atomproz. Natrium; nach längerer Extraktion: 78·95 Atomproz. Natrium; bei der Zinnverbindung: 79·17 Atomproz. Natrium.

Der Natriumgehalt erreicht also bei längerer Extraktionsdauer einen der Formel $Na_{15}Pb_4$ bzw. $Na_{15}Sn_4$ entsprechenden Wert. Höchstwahrscheinlich rührt ein etwas höherer Natriumgehalt bei kürzerem Auswaschen von geringen Mengen Natriumamid her, dessen Bildung in ammoniakalischen Natriumlösungen unvermeidlich ist und das sich in Ammoniak wenig löst. Bei der Umsetzung kürzer extrahierter Präparate mit Wasser bildete sich nämlich ein wenig Ammoniak, obwohl die Präparate vorher bei 150° an der Pumpe entgast worden waren.

[1]) ZINTL, E. und HARDER, A., Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 85.

Zur Kontrolle wurde in dem 78·95 Atomproz. Natrium enthaltenden Präparat das Blei elektrolytisch bestimmt; die Wägung als *PbO* ergab 20·94 Atomproz. Blei statt des für $Na_{15}Pb_4$ berechneten Wertes von 21·05 Atomproz. *Pb*.

Die Bestimmung der Dichte geschah mit Hilfe eines schon früher beschriebenen Gerätes[1]). Dabei wird die Pyknometerflüssigkeit (Xylol) auf die Pulverprobe im Vakuum destilliert, so daß keine Fehler durch anhaftende Gasblasen entstehen können. Wir fanden bei 0° für $Na_{15}Pb_4$: $D = 3·298$; für $Na_{15}Sn_4$: $D = 2·278$.

Tabelle 1. Pulverdiagramm von $Na_{15}Pb_4$. Filmdurchmesser 114·6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0·45 mm.

ϑ	*h k l*	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.
8° 11′	211	0·0203	0·0201
9° 29′	220	0·0271	0·0268
10° 32′	310	0·0334	0·0335
12° 31′	321	0·0470	0·0469
13° 23′	400	0·0536	0·0536
15° 47′	332	0·0740	0·0738
16° 29′	422	0·0805	0·0805
17° 13′	510 + 431	0·0876	0·0872
18° 33′	521	0·1012	0·1006
19° 3′	440	0·1065	0·1073
19° 47′	530	0·1146	0·1140
20° 56′	611 + 532	0·1276	0·1274
22° 5′	541	0·1413	0·1408
23° 3′	631	0·1533	0·1542
23° 35′	444	0·1601	0·1609
24° 5′	710 + 543	0·1665	0·1676
25° 12′	721 + 633 + 552	0·1813	0·1811
25° 35′	642	0·1865	0·1878
26° 7′	730	0·1938	0·1945
27° 10′	732 + 651	0·2085	0·2079
28° 5′	741	0·2216	0·2213
28° 59′	653	0·2348	0·2347
29° 20′	822 + 660	0·2400	0·2414
29° 52′	831 + 750 + 743	0·2480	0·2481
30° 44′	752	0·2612	0·2615
31° 35′	910	0·2743	0·2749
32° 23′	921 + 761 + 655	0·2869	0·2884
32° 52′	664	0·2945	0·2951
33° 17′	930 + 851 + 754	0·3012	0·3018
34° 7′	932 + 763	0·3146	0·3152
34° 28′	844	0·3203	0·3219
35° 1′	941 + 853	0·3293	0·3286
36° 8′	10, 2, 0 + 862	0·3477	0·3487
36° 36′	950 + 943	0·3555	0·3554
37° 29′	10, 3, 1 + 952 + 765	0·3703	0·3688
38° 10′	871	0·3819	0·3822
38° 59′	10, 3, 3 + 961	0·3958	0·3956

[1]) Zintl, E. und Harder, A., Z. Elektrochem. 41 (1935) 36.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
39° 49′	11, 1, 0 + 954 + 873	0·4100	0·4091
40° 35′	11, 2, 1 + 10, 5, 1 + 963	0·4232	0·4225
41° 17′	11, 3, 0 + 970	0·4353	0·4359
42° 4′	11, 3, 2 + 10, 5, 3 + 972 + 776	0·4489	0·4493
42° 32′	10, 6, 0 + 866	0·4570	0·4560
43° 58′	12, 0, 0 + 884	0·4820	0·4828
44° 24′	11, 5, 0 + 11, 4, 3 + 981 + 974	0·4895	0·4895
45° 8′	11, 5, 2 + 10, 7, 1 + 10, 5, 5	0·5023	0·5029
45° 26′	12, 2, 2 + 10, 6, 4	0·5076	0·5096
46° 44′	11, 6, 1 + 10, 7, 3	0·5302	0·5298
47° 28′	11, 5, 4	0·5430	0·5432
48° 16′	11, 6, 3 + 992 + 976	0·5569	0·5566
49° 6′	13, 1, 0 + 12, 5, 1 + 11, 7, 0 + 985	0·5713	0·5700
49° 50′	13, 2, 1 + 11, 7, 2 + 10, 7, 5	0·5840	0·5834
50° 35′	13, 3, 0 + 12, 5, 3	0·5968	0·5968
51° 23′	13, 3, 2 + 11, 6, 5 + 10, 9, 1	0·6105	0·6102
52° 12′	13, 4, 1 + 11, 8, 1 + 11, 7, 4	0·6243	0·6236
52° 57′	10, 9, 3	0·6370	0·6371
53° 49′	13, 5, 0 + 13, 4, 3 + 12, 7, 1 + 11, 8, 3 + 987	0·6514	0·6505
54° 30′	14, 1, 1 + 13, 5, 2 + 10, 7, 7 + 996	0·6628	0·6639
54° 54′	14, 2, 0 + 10, 10, 0 + 10, 8, 6	0·6694	0·6706

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}003353\,(h^2+k^2+l^2)$. $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. $a = 13{\cdot}29$ Å.

Struktur von $Na_{15}Pb_4$.

In dem schon früher beschriebenen[1]) Gerät zur Isolierung luftempfindlicher Kristalle wurde eine fehlerfreie Nadel von $Na_{15}Pb_4$ ausgesucht, unter Argon mit etwas Paraffin in einem Markröhrchen befestigt und in einer Kamera vom Durchmesser 114·6 mm um die Nadelachse gedreht. Mit Kupferstrahlung erhielten wir ein Diagramm, das neben den Äquatorialreflexen vier Schichtlinien unter den Winkeln 7° 42′, 15° 31′, 23° 39′ und 32° 21′ aufwies, aus denen sich übereinstimmend die Identitätsperiode längs der Nadelachse zu 11·5 Å berechnet.

Andererseits läßt sich das Pulverdiagramm einer erschmolzenen Legierung mit 79·0 Atomproz. Natrium und das damit identische der mit Ammoniak erhaltenen Kriställchen kubisch beziffern. Nach Tabelle 1 ergibt sich die Gitterkonstante zu $a = 13{\cdot}29$ Å. Alle Interferenzen mit ungerader Indicessumme fehlen, es liegt daher raumzentrierte Translationsgruppe vor. In Richtung [111] muß infolgedessen die halbe Würfeldiagonale Identitätsperiode sein; sie hat die Länge $^1/_2 a\sqrt{3} = 11{\cdot}51$ Å und stimmt überein mit dem Identitätsabstand von 11·5 Å längs der Nadelachse.

[1]) ZINTL, E. und HARDER, A., Z. Elektrochem. **41** (1935) 35.

Zur Kontrolle wurden Äquator, erste und zweite Schichtlinie des erstgenannten Diagramms goniometriert[1]). Die Umzeichnung lieferte das reziproke Translationsgitter, dessen Punkte bei der Wiedergabe in Fig. 2 auf die Äquatorialebene projiziert sind. Es hat trigonale Symmetrie um die zur Zeichnung senkrechte Drehrichtung [111] und entspricht völlig der Erwartung einer kubisch flächenzentrierten, reziproken Translationsgruppe.

Die Atomzahl der kubischen Zelle folgt aus $a = 13{\cdot}29$ Å, $D = 3{\cdot}298$ und einem der Formel $Na_{15}Pb_4$ entsprechenden durchschnittlichen Atomgewicht von 61·78 zu

$$\frac{13{\cdot}29^3 \cdot 3{\cdot}298}{61{\cdot}78 \cdot 1{\cdot}650} = 75{\cdot}9$$

Bezeichnet die Formel $Na_{15}Pb_4$ die Zusammensetzung eines Kristalls mit geordneter Atomverteilung, so muß die Atomzahl der Zelle ein Vielfaches von 19 sein. Das Ergebnis 75·9 kommt dem Wert $76 = 4 \cdot 19$ so nahe, daß wir 60 Atome Natrium und 16 Atome Blei im Elementarkörper als Grundlage der Strukturdiskussion annehmen dürfen.

Über die von der raumzentrierten Translationsgruppe herrührenden Auslöschungen $h+k+l =$ ungrad hinaus fehlen in allen Diagrammen auch noch alle Reflexe hhl mit $l =$ ungrad und $2\,h + 1 \neq 4\,n$. Es sind dies die Auslöschungen der allgemeinen Punktlage von T_d^6. Ohne auf Einzelheiten der Strukturdiskussion einzugehen, zeigen wir hier nur, daß die beobachteten Intensitäten sich durch folgende von F. R. Morral und A. Westgren für $Cu_{15}Si_4$ beschriebene Anordnung in T_d^6 bestens erklären lassen:

16 *Pb* in Lage c[2]): Raumzentrierte Gitter beginnen in

$$u\,u\,u;\ \tfrac{1}{2}+u,\ \tfrac{1}{2}-u,\ \bar{u};\ \bar{u},\ \tfrac{1}{2}+u,\ \tfrac{1}{2}-u;\ \tfrac{1}{2}-u,\ \bar{u},\ \tfrac{1}{2}+u;$$
$$\tfrac{1}{4}+u,\ \tfrac{1}{4}+u,\ \tfrac{1}{4}+u;\ \tfrac{3}{4}+u,\ \tfrac{1}{4}-u,\ \tfrac{3}{4}-u;\ \tfrac{3}{4}-u,\ \tfrac{3}{4}+u,\ \tfrac{1}{4}-u;$$
$$\tfrac{1}{4}-u,\ \tfrac{3}{4}-u,\ \tfrac{3}{4}+u.$$
$$\text{mit } u = 5/24.$$

[1]) Bei der üblichen Art der Goniometrierung mit dem Gerät von Weissenberg-Böhm wird jede Schichtlinie eines Drehdiagramms auf einem besonderen Film aufgenommen. Mit einer abgeänderten Schichtlinienblende analysierten wir immer gleichzeitig zwei Schichtlinien, und zwar jede davon auf einer Filmhälfte. Durch Umzeichnung nach W. Schneider (Z. Kristallogr. **69** (1929) 41) ergeben sich dann die beiden übereinanderliegenden Netzebenen des reziproken Gitters stets in richtiger Lage zueinander. [2]) Bezeichnung wie in den „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen". Berlin 1935. Bd. I, S. 333.

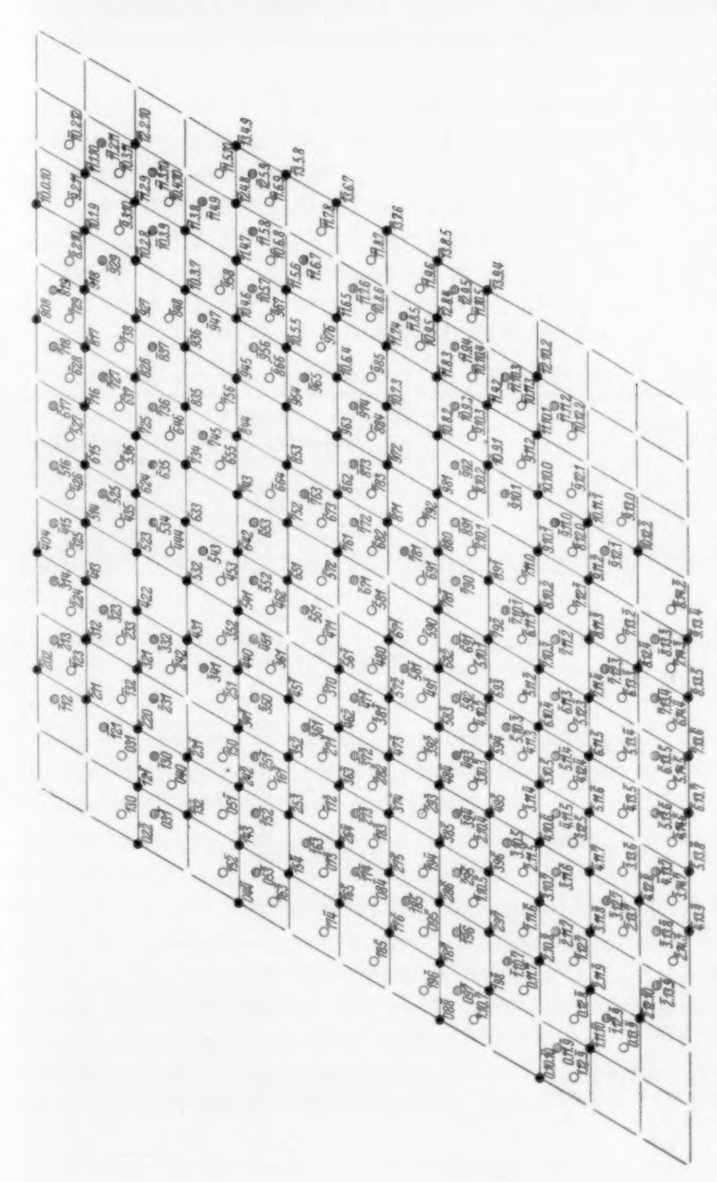


Fig. 2. Reziprokes Translationsgitter von $Na_{15}Pb_4$ nach Konstruktion aus Goniometeraufnahmen eines um [111] gedrehten Kristalls. Volle Kreise in der Äquatorialebene, schraffierte in der ersten, leere in der zweiten Schichtebene.

12 Na in Lage a: Raumzentrierte Gitter beginnen in

$\frac{3}{8}\,0\,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\,\frac{3}{8}\,0$; $0\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{8}$; $\frac{1}{8}\,0\,\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\,\frac{1}{8}\,0$; $0\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{8}$.

48 Na in Lage e: Raumzentrierte Gitter beginnen in

$x\,y\,z$; $z\,x\,y$; $y\,z\,x$;

$\frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}-y,\ \bar{z}$; $\frac{1}{2}+z,\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{y}$; $\frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}-z,\ \bar{x}$;

$\bar{x},\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}-z$; $\bar{z},\ \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}-y$; $\bar{y},\ \frac{1}{2}+z,\ \frac{1}{2}-x$;

$\frac{1}{2}-x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}-z,\ \bar{x},\ \frac{1}{2}+y$; $\frac{1}{2}-y,\ \bar{z},\ \frac{1}{2}+x$;

$\frac{1}{4}+y,\ \frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{4}+z$; $\frac{1}{4}+z,\ \frac{1}{4}+y,\ \frac{1}{4}+x$; $\frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{4}+z,\ \frac{1}{4}+y$;

$\frac{3}{4}+y,\ \frac{1}{4}-x,\ \frac{3}{4}-z$; $\frac{3}{4}+z,\ \frac{1}{4}-y,\ \frac{3}{4}-x$; $\frac{3}{4}+x,\ \frac{1}{4}-z,\ \frac{3}{4}-y$;

$\frac{3}{4}-y,\ \frac{3}{4}+x,\ \frac{1}{4}-z$; $\frac{3}{4}-z,\ \frac{3}{4}+y,\ \frac{1}{4}-x$; $\frac{3}{4}-x,\ \frac{3}{4}+z,\ \frac{1}{4}-y$;

$\frac{1}{4}-y,\ \frac{3}{4}-x,\ \frac{3}{4}+z$; $\frac{1}{4}-z,\ \frac{3}{4}-y,\ \frac{3}{4}+x$; $\frac{1}{4}-x,\ \frac{3}{4}-z,\ \frac{3}{4}+y$

mit $x = 0{\cdot}12$, $y = 0{\cdot}16$, $z = 0{\cdot}96$.

Tabelle 2. Intensitäten im Pulverdiagramm von $Na_{15}Pb_4$.

$h\,k\,l$	Relative Intensität berechnet	Linienschwärzung beobachtet
2 1 1	184	6
2 2 0	535	9—10
3 1 0	264	7
3 2 1	77	4—5
4 0 0	40	3
4 2 0	1	0
3 3 2	374	10
4 2 2	168	7—8
5 1 0 + 4 3 1	228 + 220 = 448	11
5 2 1	194	8
4 4 0	7	1
5 3 0	44	5
6 1 1 + 5 3 2	5 + 22 = 27	4
6 2 0	0·1	0
5 4 1	76	7
6 3 1	21	3
4 4 4	29	4
7 1 0 + 5 4 3	41 + 68 = 109	7
6 4 0	6	0
7 2 1 + 6 3 3 + 5 5 2	79 + 25 + 10 = 114	7—8
6 4 2	63	5
7 3 0	21	3—4
7 3 2 + 6 5 1	13 + 122 = 135	8
8 0 0	4	0
7 4 1	46	5
8 2 0	1	0
6 5 3	8	1—2
8 2 2 + 6 6 0	38 + 0·1 = 38	4
8 3 1 + 7 5 0 + 7 4 3	70 + 0·2 + 63 = 133	7—8
7 5 2	16·5	2—3
8 4 0	3	0
9 1 0	11	1—2
8 4 2	4	0
9 2 1 + 7 6 1 + 6 5 5	12 + 41 + 6 = 59	5
6 6 4	76	6

Aus Tabelle 2 und Fig. 3 ist zu ersehen, daß der Gang berechneter Intensitäten und geschätzter Linienschwärzungen ausgezeichnet übereinstimmt. Die Intensitäten wurden nach

$$J = H \cdot |S|^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2\vartheta \cdot \cos\vartheta}$$

berechnet unter Verwendung der von L. Pauling und J. Sherman[1]) angegebenen Atomfaktoren.

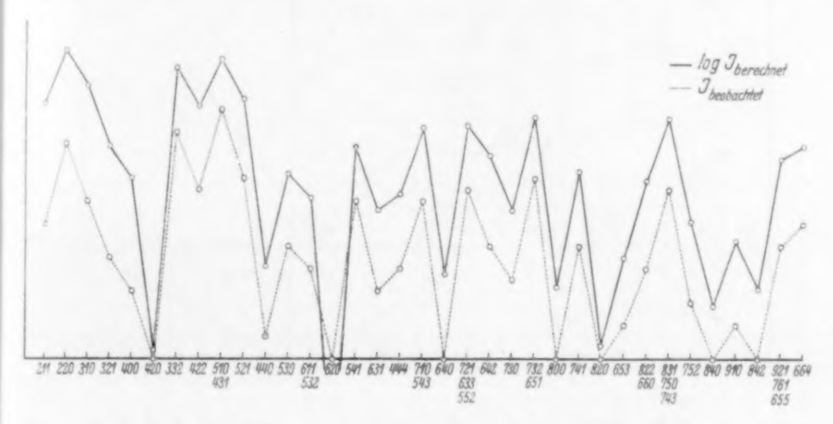


Fig. 3. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und geschätzter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von $Na_{15}Pb_4$.

Fig. 4 zeigt den ziemlich komplizierten Bau einer Elementarzelle. Unter chemischen Gesichtspunkten sind daran in erster Linie die Koordinationsverhältnisse interessant:

Jedes Bleiatom hat als nächste Nachbarn zwölf Natriumatome[2]), die ein Polyeder der in Fig. 5 gezeichneten Form um das Bleiatom bilden. Es ist die in der hexagonal dichtesten Kugelpackung vorliegende Koordinationsfigur mit einer leichten Verzerrung. Der hexagonalen Achse bei der idealen Kugelpackung entspricht hier die trigonale Achse [111]. Von den zwölf Natriumatomen in der Nachbarschaft eines Bleiatoms sitzen neun (Na_1 bis Na_9 in Fig. 5) in der 48-zähligen Lage *e*, drei (Na_{10}, Na_{11} und Na_{12}) in der 12-zähligen Lage *a*. Die Abstände haben folgende Werte:

[1]) Pauling, L. und Sherman, J., Z. Kristallogr. **81** (1932) 1. [2]) Morral und Westgren geben in der zitierten Arbeit für die ganz analoge Struktur von $Cu_{15}Si_4$ versehentlich 9 *Cu* als nächste Nachbarn eines jeden *Si*-Atoms an.

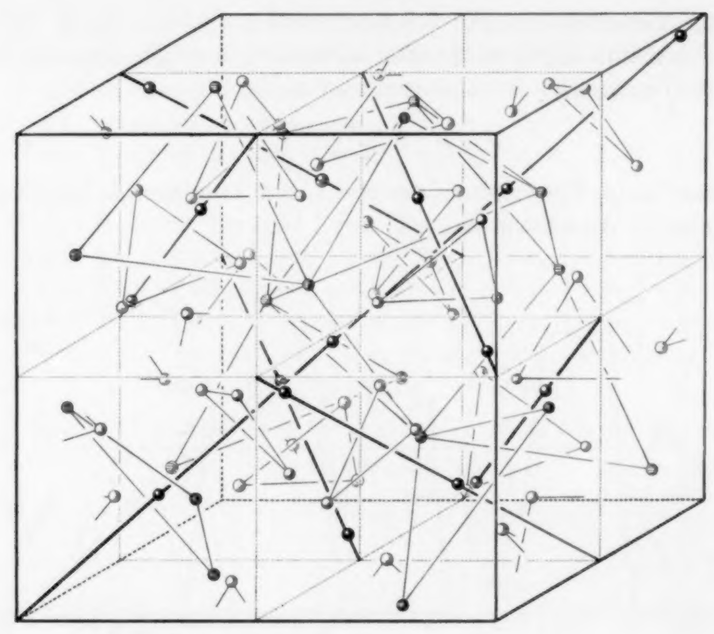


Fig. 4. Elementarzelle von $Na_{15}Pb_4$.

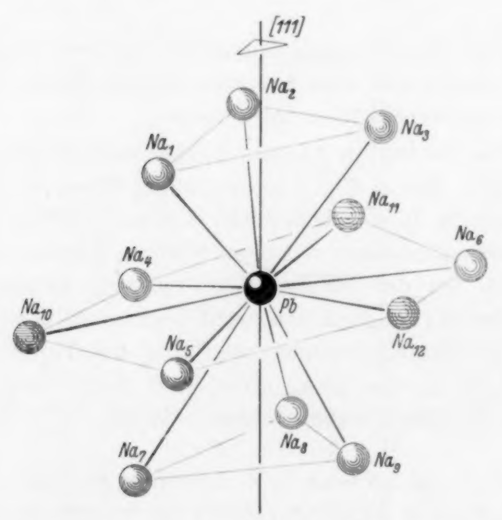


Fig. 5. Nachbarschaft eines Bleiatoms im Gitter von $Na_{15}Pb_4$.

$$Pb-Na_1 = 3{\cdot}59\ \text{Å},$$
$$Pb-Na_5 = 3{\cdot}26\ \text{Å},$$
$$Pb-Na_{10} = 3{\cdot}59\ \text{Å},$$
$$Pb-Na_7 = 3{\cdot}40\ \text{Å},$$

$$\text{Mittel: } 3{\cdot}46\ \text{Å}.$$

$$Na_1-Na_2 = Na_7-Na_8 = 3{\cdot}45\ \text{Å},$$
$$Na_1-Na_5 = 3{\cdot}62\ \text{Å},$$
$$Na_1-Na_{10} = 3{\cdot}38\ \text{Å},$$
$$Na_5-Na_7 = 3{\cdot}61\ \text{Å},$$
$$Na_7-Na_{10} = 3{\cdot}51\ \text{Å},$$
$$Na_5-Na_{10} = 3{\cdot}38\ \text{Å},$$
$$Na_4-Na_{10} = 3{\cdot}51\ \text{Å}.$$

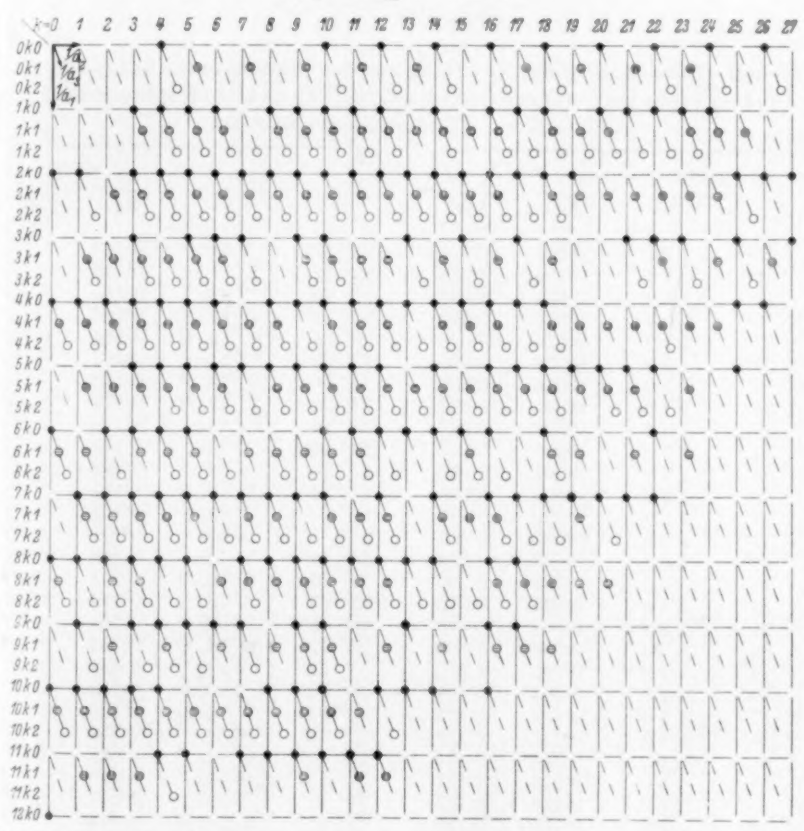


Fig. 6. Reziprokes Translationsgitter von $Na_{15}Sn_4$ nach Konstruktion aus Goniometeraufnahmen eines um [001] gedrehten Kristalls.

Röntgenographische Untersuchung von $Na_{15}Sn_4$.

Ein um die Längsachse gedrehtes, gut ausgebildetes Nädelchen lieferte ein Schichtliniendiagramm, aus dem die Identitätsperiode längs der Nadelachse zu $a_3 = 5·56$ Å bestimmt wurde. Goniometeraufnahmen der Schichtlinien ergaben durch Umzeichnung das in Fig. 6 (S. 251) dargestellte reziproke Translationsgitter. Es hat rhombische Symmetrie. Die Achsen a_1 und a_2 wurden aus der Goinometeraufnahme des Äquators berechnet (Tabelle 3) zu $a_1 = 9·79$ Å, $a_2 = 22·78$ Å. Mit Hilfe der pyknometrisch bestimmten Dichte 2·278 und einem der Formel $Na_{15}Sn_4$ entsprechenden durchschnittlichen Teilchengewicht von 43·15 folgt daraus die Atomzahl des Elementarkörpers zu

$$\frac{9·79 \cdot 22·78 \cdot 5·56 \cdot 2·278}{43·15 \cdot 1·65} = 39·7.$$

Tabelle 3. Berechnung von a_1 und a_2 aus der Weissenberg-Aufnahme des Äquators eines um [001] gedrehten $Na_{15}Sn_4$-Kristalls. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Filmdurchmesser 68·2 mm.

ϑ	hkl	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	ϑ	hkl	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
7° 32′	1 3 0	0·017	0·016	21° 59′	4 6 0	0·140	0·140
7° 52′	0 4 0	0·019	0·018	22° 22′	1, 11, 0	0·145	0·144
9° 11′	1 4 0	0·025	0·024	22° 45′	3 9 0	0·150	0·148
9° 6′	2 0 0	0·025	0·025	23° 45′	2, 11, 0	0·162	0·163
9° 17′	2 1 0	0·026	0·026	23° 55′	0, 12, 0	0·164	0·164
10° 52′	1 5 0	0·036	0·035	23° 52′	5 3 0	0·164	0·165
10° 50′	2 3 0	0·035	0·035	24° 20′	3, 10, 0	0·170	0·170
11° 58′	2 4 0	0·043	0·043	24° 22′	1, 12, 0	0·170	0·170
12° 37′	1 6 0	0·048	0·047	24° 24′	4 8 0	0·171	0·172
13° 24′	2 5 0	0·054	0·053	24° 30′	5 4 0	0·172	0·173
14° 53′	2 6 0	0·066	0·066	25° 16′	5 5 0	0·182	0·183
14° 58′	3 3 0	0·067	0·066	25° 54′	2, 12, 0	0·191	0·189
16° 22′	1 8 0	0·079	0·079	25° 57′	4 9 0	0·191	0·191
16° 37′	2 7 0	0·082	0·081	26° 8′	5 6 0	0·194	0·196
16° 47′	3 5 0	0·083	0·084	27° 14′	5 7 0	0·209	0·210
18° 12′	3 6 0	0·098	0·097	27° 33′	4, 10, 0	0·214	0·213
18° 13′	2 8 0	0·098	0·098	27° 43′	2, 13, 0	0·216	0·218
18° 24′	1 9 0	0·100	0·099	28° 9′	6 0 0	0·223	0·222
18° 28′	4 0 0	0·100	0·099	28° 12′	0, 14, 0	0·223	0·224
18° 29′	4 1 0	0·101	0·100	28° 33′	6 2 0	0·228	0·227
18° 45′	4 2 0	0·103	0·103	28° 32′	5 8 0	0·228	0·227
19° 17′	4 3 0	0·109	0·109	28° 34′	1, 14, 0	0·229	0·230
19° 25′	3 7 0	0·111	0·112	28° 39′	6 3 0	0·230	0·233
19° 46′	0, 10, 0	0·114	0·114	29° 9′	4, 11, 0	0·237	0·237
20° 5′	4 4 0	0·118	0·117	29° 22′	6 4 0	0·240	0·241
20° 5′	2 9 0	0·118	0·117	29° 47′	5 9 0	0·247	0·247
20° 14′	1, 10, 0	0·120	0·120	29° 57′	2, 14, 0	0·249	0·248
21° 0′	4 5 0	0·128	0·127	29° 50′	3, 13, 0	0·247	0·248
21° 45′	2, 10, 0	0·137	0·139	30° 2′	6 5 0	0·251	0·251

Tabelle 3 (Fortsetzung).

ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
30° 55′	4, 12, 0	0·264	0·263	44° 5′	5, 17, 0	0·484	0·484
31° 8′	5, 10, 0	0·267	0·269	44° 18′	8 9 0	0·488	0·488
32° 0′	2, 15, 0	0·281	0·281	45° 3′	9 1 0	0·501	0·502
32° 43′	4, 13, 0	0·292	0·292	45° 42′	1, 21, 0	0·512	0·509
32° 45′	0, 16, 0	0·293	0·292	45° 26′	8, 10, 0	0·508	0·509
32° 44′	5, 11, 0	0·292	0·293	45° 28′	9 3 0	0·508	0·511
33° 9′	1, 16, 0	0·299	0·298	45° 53′	6, 16, 0	0·515	0·515
—[1]	7 1 0	—	0·304	46° 6′	9 4 0	0·519	0·519
33° 36′	7 2 0	0·306	0·307	46° 25′	5, 18, 0	0·525	0·524
34° 0′	3, 15, 0	0·313	0·312	46° 15′	7, 14, 0	0·522	0·526
33° 59′	7 3 0	0·312	0·313	46° 34′	9 5 0	0·527	0·529
34° 26′	2, 16, 0	0·320	0·317	46° 55′	8, 11, 0	0·533	0 533
34° 24′	5, 12, 0	0·319	0·319	—[1]	9 6 0	—	0·541
34° 27′	7 4 0	0·320	0·321	48° 6′	0, 22, 0	0·554	0·552
34° 33′	4, 14, 0	0·322	0·322	48° 4′	9 7 0	0·553	0·556
35° 9′	7 5 0	0·331	0·331	48° 33′	1, 22, 0	0·562	0·558
35° 28′	1, 17, 0	0·337	0·336	48° 32′	3, 21, 0	0·562	0·559
35° 20′	6, 10, 0	0·334	0·337	48° 24′	8, 12, 0	0·559	0·560
35° 55′	7 6 0	0·344	0·344	48° 48′	5, 19, 0	0·566	0·566
36° 41′	2, 17, 0	0·357	0·354	50° 1′	8, 13, 0	0·587	0·588
36° 43′	4, 15, 0	0·357	0·356	50° 21′	6, 18, 0	0·593	0·592
36° 41′	7 7 0	0·357	0·359	50° 23′	9 9 0	0·593	0·593
36° 57′	6, 11, 0	0·361	0·360	50° 30′	7, 16, 0	0·595	0·595
37° 31′	0, 18, 0	0·371	0·370	—[1]	3, 22, 0	—	0·608
37° 45′	7 8 0	0·375	0·376	51° 15′	1, 23, 0	0·608	0·610
37° 44′	1, 18, 0	0·375	0·376	51° 29′	5, 20, 0	0·612	0·611
37° 58′	5, 14, 0	0·378	0·378	51° 24′	9, 10, 0	0·611	0·615
38° 33′	3, 17, 0	0·388	0·385	51° 41′	10, 0, 0	0·616	0·618
38° 29′	6, 12, 0	0·387	0·387	51° 41′	10, 1, 0	0·616	0·619
38° 41′	4, 16, 0	0·391	0·391	51° 55′	8, 14, 0	0·620	0·619
38° 48′	2, 18, 0	0·393	0·394	52° 0′	10, 2, 0	0·621	0·622
38° 47′	7 9 0	0·392	0·395	52° 10′	10, 3, 0	0·624	0·628
38° 54′	8 0 0	0·394	0·395	52° 43′	7, 17, 0	0·633	0·632
38° 57′	8 1 0	0·395	0·397	52° 51′	10, 4, 0	0·635	0·636
39° 16′	8 2 0	0·401	0·400	54° 21′	0, 24, 0	0·660	0·657
39° 28′	8 3 0	0·404	0·406	54° 18′	5, 21, 0	0·659	0·658
40° 1′	8 4 0	0·413	0·414	54° 29′	3, 23, 0	0·663	0·659
—[1]	6, 13, 0	—	0·415	—[1]	1, 24, 0	—	0·663
40° 9′	7, 10, 0	0·416	0·417	55° 7′	7, 18, 0	0·673	0·672
40° 34′	8 5 0	0·423	0·424	56° 8′	8, 16, 0	0·689	0·687
41° 2′	4, 17, 0	0·431	0·429	56° 8′	10, 8, 0	0·689	0·691
40° 54′	2, 19, 0	0·429	0·437	56° 33′	9, 13, 0	0·696	0·693
41° 55′	6, 14, 0	0·446	0·446	57° 22′	5, 22, 0	0·709	0·707
41° 59′	5, 16, 0	0·447	0·447	57° 21′	10, 9, 0	0·709	0·710
42° 15′	8 7 0	0·452	0·451	58° 0′	7, 19, 0	0·719	0·715
42° 54′	0, 20, 0	0·463	0·456	58° 20′	8, 17, 0	0·724	0·725
42° 58′	1, 20, 0	0·465	0·463	58° 51′	10, 10, 0	0·732	0·732
43° 2′	7, 12, 0	0·466	0·467	59° 22′	2, 25, 0	0·740	0·738
43° 18′	8 8 0	0·470	0·468	60° 40′	7, 20, 0	0·760	0·759
43° 16′	4, 18, 0	0·470	0·469	60° 55′	11, 4, 0	0·764	0·766
43° 49′	6, 15, 0	0·479	0·479	61° 30′	3, 25, 0	0·772	0·769

[1] Nicht vermeßbar.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
61° 36′	0, 26, 0	0·774	0·771	66° 22′	11, 9, 0	0·839	0·840
61° 43′	6, 22, 0	0·776	0·775	66° 24′	10, 14, 0	0·840	0·841
61° 31′	11, 5, 0	0·773	0·776	67° 52′	7, 22, 0	0·858	0·855
62° 10′	10, 12, 0	0·782	0·782	68° 7′	2, 27, 0	0·861	0·857
62° 48′	9, 16, 0	0·791	0·793	67° 57′	11, 10, 0	0·859	0·862
63° 22′	2, 26, 0	0·799	0·796	68° 51′	5, 25, 0	0·870	0·868
63° 46′	11, 7, 0	0·805	0·803	69° 10′	4, 26, 0	0·874	0·870
64° 4′	7, 21, 0	0·809	0·806	—[1]	11, 11, 0	—	0·886
64° 13′	10, 13, 0	0·811	0·811	70° 0′	3, 27, 0	0·883	0·887
64° 31′	4, 25, 0	0·815	0·812	70° 3′	12, 0, 0	0·884	0·890
64° 49′	11, 8, 0	0·819	0·821	72° 6′	10, 16, 0	0·906	0·910
65° 48′	9, 17, 0	0·832	0·830	72° 3′	11, 12, 0	0·906	0·912

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}006178\,h^2 + 0{\cdot}001141\,k^2$. $a_1 = 9{\cdot}79$ Å; $a_2 = 22{\cdot}78$ Å.

Nach der analytisch wahrscheinlich gemachten Formel $Na_{15}Sn_4$ sollte die Atomzahl der Basis ein Vielfaches von 19 sein, geordnete Atomverteilung vorausgesetzt. Wenn hier nicht $38 = 2 \cdot 19$, sondern nahezu 40 Atome sich errechnen, so liegt dies höchstwahrscheinlich daran, daß die Gitterkonstanten mit geringerer Genauigkeit (etwa 1 %) aus Schichtlinienabständen und Goniometerdiagrammen ermittelt werden mußten; die Pulverdiagramme ließen sich wegen ihres Linienreichtums nicht einwandfrei beziffern.

Unter den Reflexen von $Na_{15}Sn_4$ ist eine Reihe gesetzmäßiger Auslöschungen festzustellen: $00u$, $0u0$, $u00$, $0gu$, $0ug$, $u0u$, $u0g$. Die Lokalisierung der Atome ist bis jetzt noch nicht gelungen. Vermutlich haben $Na_{15}Sn_4$ und $Na_{15}Pb_4$ nah verwandte Strukturen; hierauf deutet z. B. die annähernde Gleichheit der Raumdiagonale des Elementarkörpers von $Na_{15}Pb_4$ und der a_2-Achse von $Na_{15}Sn_4$ ($a\sqrt{3} = 23{\cdot}0$ Å, $a_2 = 22{\cdot}8$ Å).

[1] Nicht vermeßbar.

Das optische Verhalten gelöster Ionen und seine Bedeutung für die Struktur elektrolytischer Lösungen.

V. Lichtabsorption und Dispersität organischer Farbstoffionen in wässeriger Lösung[1]).

Von

G. Kortüm.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 9. 36.)

Nach den aus Absorptionsmessungen am Eosinanion gewonnenen Erfahrungen wird das optische Verhalten in Wasser gelöster organischer Ionen teils von den zwischen ungeladenen Molekülteilen wirksamen Dispersionskräften, teils von den Hydratationskräften beherrscht. Da letztere in einem ionalen Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 10^{-2} gewöhnlich noch keine optisch meßbaren Änderungen erfahren, muß ein wesentlich früherer Beginn optischer Störungen spezifischen Wechselwirkungen der beteiligten Ionen zugeschrieben werden, die wegen des raschen Abfalls der Dispersionskräfte mit der Entfernung nur bei weitgehender Annäherung der absorbierenden Ionen denkbar sind. Optische Präzisionsmethoden sind deshalb besonders geeignet, den Beginn einer Micellenbildung und damit den Übergang von ionendispersen zu kolloidartigen Lösungen festzustellen. Messungen über den Geltungsbereich des Beerschen Gesetzes in wässerigen Lösungen verschiedener Farbstoffe lassen Beziehungen zwischen dem Dispersitätsgrad einerseits und Ionengröße, Zahl und Verteilung hydrophiler Gruppen und sterischen Einflüssen andererseits erkennen. Dieses Ergebnis ist vor allem im Hinblick auf den neuerdings hervorgehobenen Zusammenhang zwischen Dispersitätsgrad und der Kinetik der Färbeprozesse von Bedeutung.

Wie die vor kurzem mitgeteilten Messungen über die Veränderungen der Lichtabsorption des Eosinnatriums in wässeriger Lösung durch Konzentration und Zusatz nichtabsorbierender Salze gezeigt haben[2]), lagern sich die in hochverdünnten Lösungen echt, d. h. ionendispers gelösten Eosinanionen bei steigender Konzentration unabhängig von ihrer Ladung, d. h. entgegen den Coulombschen Abstoßungskräften, zu Doppel- oder Mehrfachionen zusammen, wobei diese Zusammenlagerung schließlich bis zur Bildung kolloidähnlicher Micellen möglich erscheint. Die Beobachtung, daß die optischen „Salzeffekte" auf die Absorption des Eosins vom Ladungsvorzeichen zugesetzter organischer Ionen unabhängig sind und in erster grober

[1]) Vgl. I: Kortüm, G., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 317; II: **31** (1935) 137; III: **33** (1936) 1; IV: **33** (1936) 243. [2]) Vgl. III.

Näherung der Größe der Wechselwirkungspartner parallel gehen, führte zu der Auffassung, daß man sowohl die „Salzeffekte" wie die Abweichungen vom BEERschen Gesetz in erster Linie auf die zwischen den ungeladenen Molekülteilen wirksamen Dispersionskräfte zurückzuführen hat. Dabei ruft die unmittelbare Aneinanderlagerung der großen Ionen zu micellenartigen Aggregaten wegen der Additivität dieser Kräfte wesentlich tiefere Eingriffe in die Ladungsverteilung der Ionen und damit weit größere optische Veränderungen hervor, als sie durch interionische „Deformation" oder durch Änderung der Hydratationskräfte möglich erscheinen. Dementsprechend läßt sich auch der Beginn der Micellenbildung und damit der Übergang von ionendispersen zu kolloidartigen Lösungen mit Hilfe optischer Präzisionsmethoden viel sicherer erfassen, als mit Methoden, die wie z. B. die Leitfähigkeit lediglich die Änderung interionischer Eigenschaften berücksichtigen. Da außerdem Untersuchungen über Diffusion und Dialysierbarkeit einerseits und etwa Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung andererseits bei einer Reihe von in Wasser gelösten Farbstoffen zu recht verschiedenen Ergebnissen geführt haben, sind gerade lichtelektrische Absorptionsmessungen besonders geeignet, eindeutige Entscheidungen zu treffen. Darüber hinausgehend kann man erwarten, daß systematische Untersuchungen an ähnlichen, aber verschieden substituierten organischen Ionen zu bestimmteren Aussagen über den Zusammenhang zwischen Dispersitätsgrad und Ionengröße bzw. Zahl und Verteilung hydrophiler Gruppen, sterischer Hinderung usw. führen werden.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden die am Eosin begonnenen Messungen über den Geltungsbereich des BEERschen Gesetzes auf eine Reihe von Farbstoffionen in wässeriger Lösung ausgedehnt, wobei in erster Linie Azo- und Disazofarbstoffe untersucht wurden. Sie sind in Tabelle 1 nebst den Angaben über ihre Reinigung zusammengestellt[1]). Da die Absorptionsspektren der Farbstoffionen in keinem Falle genügend bekannt waren, wurden sie nach der früher beschriebenen Methode[2]) mit zentralem Sektor und quasi-punktförmiger

[1]) Die Farbstoffe Nr. 2, 3, 6, 7 und 9 wurden uns entgegenkommenderweise in gereinigtem Zustand vom Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen. [2]) v. HALBAN, H., KORTÜM, G. und SZIGETI, B., Z. Elektrochem. **42** (1936) 628.

Tabelle 1.

Farbstoff	Formel	Wertigkeit	Molgewicht	Reinigung	Lösungsmittel
Naphtholgelb	OH; NaO_3S-; $-NO_2$; NO_2	1	336	Säure dreimal aus Wasser umkristallisiert	0·005 norm. *NaOH*
Methylorange	$NaO_3S-\langle\rangle-N{=}N-\langle\rangle-N(CH_3)_2$	1	327	Zweimal m. verdünnter H_2SO_4 aus Wasser umgefällt	0·005 norm. *NaOH*
Orange II	$NaO_3S-\langle\rangle-N{=}N-$; OH	1	350	Viermal aus Wasser umkristallisiert	0·005 norm. *NaOH*
Echtrot A	NaO_3S-; $-N{=}N-$; OH	1	400	Zweimal aus wässeriger Lösung m. *Na*-Acetat gefällt u. mit Alkohol gewaschen	0·005 norm. *NaOH*
Azorubin S	NaO_3S-; $-N{=}N-$; OH; SO_3Na; SO_3Na	3	604	Einmal aus wässeriger Lösung mit *Na*-Acetat gefällt u. mit Alkohol gewaschen	0·005 norm. *NaOH*
Kongorot	NH_2; $-N{=}N-\langle\rangle-\langle\rangle-N{=}N-$; NH_2; SO_3Na; SO_3Na	2	700	Dreimal aus wässeriger Lösung m. *Na*-Acetat gefällt u. mit Alkohol gewaschen	0·005 norm. *NaOH*
Benzopurpurin 4 B	NH_2; $-N{=}N-\langle\rangle-\langle\rangle-N{=}N-$; NH_2; CH_3; CH_3; SO_3Na; SO_3Na	2	728	Dreimal aus wässeriger Lösung m. *Na*-Acetat gefällt u. mit Alkohol gewaschen	0·005 norm. *NaOH*
Tartrazin	H; $NaO_3S-\langle\rangle-N-N{=}C-C{=}O$; N; $C{=}N$; $NaOOC$; SO_3Na	3	522	Zweimal aus Wasser umkristallisiert	0·005 norm. *NaOH*
Methylenblau Chlorhydrat	N; $(CH_3)_2N$; S; $N(CH_3)_2Cl$	1	356	Fünfmal aus Wasser umkristallisiert	0·005 norm. *HCl*

Wasserstofflampe[1]) neu aufgenommen. Die Konzentration betrug in allen Fällen 1 bis $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter, sie wurde für jedes Spektrum konstant gehalten und nur die Schichtdicken wurden variiert. Zur Vermeidung von Hydrolyse wurde $5 \cdot 10^{-3}$ norm. Lauge bzw. Säure als Lösungsmittel verwendet. Die Spektren sind in den Fig. 1 bis 4 wiedergegeben.

Die Prüfung des BEERschen Gesetzes erfolgte nach der kürzlich[2]) beschriebenen lichtelektrischen Methodik unter Berücksichtigung aller dort angegebenen, zur Erreichung höchstmöglicher Genauigkeit notwendigen Maßnahmen. Da die oben skizzierte Fragestellung Reihenmessungen an möglichst zahlreichen Ionen erforderlich machte, andererseits aber Präzisionsmessungen dieser Art sehr mühsam sind, wurden die Messungen auf die *Hg*-Linien 436, 366 und 313 mμ beschränkt und auf die höchste Genauigkeit verzichtet; die angegebenen Zahlen sollen deshalb keine größere Genauigkeit als $\pm 0{\cdot}1\,\%$ beanspruchen[3]). Um den Einfluß zufälliger Verunreinigungen nach Möglichkeit auszuschalten, wurde stets von einer konzentrierten Lösung ausgegangen, die im Verhältnis der zur Verfügung stehenden Schichtdicken so verdünnt wurde, daß das Produkt $c \cdot d$ (Konzentration in Mol/Liter $\times$ Schichtdicke in Zentimeter) konstant blieb. Die Temperatur betrug $20{\cdot}00 \pm 0{\cdot}05^\circ$ C bei allen Messungen. Da die maximale Farbstoffkonzentration in keinem Fall die Grenze von 10^{-2} Mol/Liter überschritt, konnte der nichtspezifische Einfluß des Brechungsindex stets vernachlässigt werden[2]). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 bis 4 und den Fig. 5 bis 7 wiedergegeben. Der Ordinatenmaßstab ist der Übersicht wegen nur für einzelne Kurven angegeben, er wurde aber in allen Fällen so gewählt, daß die Kurven und ihre Neigungen bezüglich der relativen Genauigkeit direkt miteinander vergleichbar sind.

Da nach den früheren Erfahrungen der optisch analysierbare Zustand gelöster Ionen im Gebiet der „optischen Konstanz" allein durch die Hydratationskräfte, außerhalb dieses Gebietes durch mehr oder weniger spezifische Störungen dieser Kräfte bedingt ist, wurden die zu untersuchenden Farbstoffe so ausgewählt, daß einerseits die Größe der Ionen, andererseits Zahl und Verteilung hydrophiler bzw. geladener Gruppen möglichst systematisch variiert waren. Wenn die aus den Messungen am Eosinanion gezogenen Schlüsse von all-

[1]) ALMASY, F. und KORTÜM, G., Z. Elektrochem. **42** (1936) 607. [2]) Vgl. IV.
[3]) Wie jedoch aus den Tabellen 2 bis 4 hervorgeht, wurde in zahlreichen Meßreihen eine erheblich höhere Genauigkeit erreicht.

gemeinerer Bedeutung für den Zustand großer organischer Ionen in wässeriger Lösung sein sollten, so war von vornherein zu erwarten, daß sich der Geltungsbereich des Beerschen Gesetzes in den einzelnen Banden um so weiter erstrecken und damit die Dispersität des Farbstoffes um so größer sein sollte, je zahlreicher und je gleichmäßiger verteilt die hydrophilen Gruppen des Ions sind. Eine einigermaßen strenge Parallelität läßt sich dabei naturgemäß nur dann erwarten, wenn es sich um ähnlich gebaute Ionen und um Messungen im Bereich einander entsprechender Banden, also z. B. innerhalb der „Azobande" handelt. Ein Maß für die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes bildet dabei teils die Konzentration, bei der die ersten meßbaren Abweichungen auftreten, teils die Steilheit des Kurvenverlaufes der gegen $\log c$ aufgetragenen Extinktionskoeffizienten. Im folgenden sollen die Meßergebnisse kurz nach diesen Gesichtspunkten diskutiert werden.

Das **Naphtholgelb** wurde deshalb untersucht, weil es sowohl in seiner Konstitution wie in seinem Spektrum (vgl. Fig. 1) eine gewisse Ähnlichkeit mit der Pikrinsäure bzw. der Naphthopikrinsäure aufweist. Sein optisches Verhalten entspricht denn auch durchaus den obenerwähnten Erwartungen, indem das Beersche Gesetz im Bereich der beiden untersuchten Banden im Konzentrationsgebiet von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter gültig ist, wie es auch bei den Nitrophenolen der Fall ist. Das Naphtholgelb ist deshalb als völlig ionendispers gelöst anzusehen.

Das von den Monoazofarbstoffen zunächst untersuchte **Methylorange** zeigt dagegen beträchtliche Abweichungen vom Beerschen Gesetz, die bei 366 mμ im Bereich von $3 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter bereits 7% betragen. Die Tatsache, daß die Abweichungen bei 436 mμ wesentlich geringer sind und außerdem in entgegengesetzter Richtung liegen wie bei 366 mμ, läßt darauf schließen, daß die vom Blau gegen das Ultraviolett abfallende Bande (vgl. Fig. 2) nicht einheitlicher Natur ist, was auch in der Absorptionskurve durch einen Wendepunkt im oberen Teil angedeutet ist[1]). Daß die Abweichungen vom Beer-

[1]) Die genaue Prüfung des Beerschen Gesetzes kann danach in manchen Fällen ein brauchbares Mittel sein, um die Einheitlichkeit von Absorptionsbanden zu prüfen. Wie W. Kuhn (Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 389) durch Messung des Zirkulardichroismus innerhalb der Ketobande des *d*-Camphers zeigen konnte, ist auch diese Bande trotz glatten Verlaufes der Absorptionskurve nicht einheitlich, sondern entsteht durch Überlagerung zweier, durch verschiedene Elektronensprünge hervorgerufener Banden.

schen Gesetz in den langwelligen Banden schon bei $c \approx 3 \cdot 10^{-5}$, in der kürzerwelligen bei $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter deutlich bemerkbar werden, ist ein Hinweis darauf, daß es sich hier bereits um eine Aggregation der Farbstoffanionen, d. h. um den Beginn einer Micellenbildung und

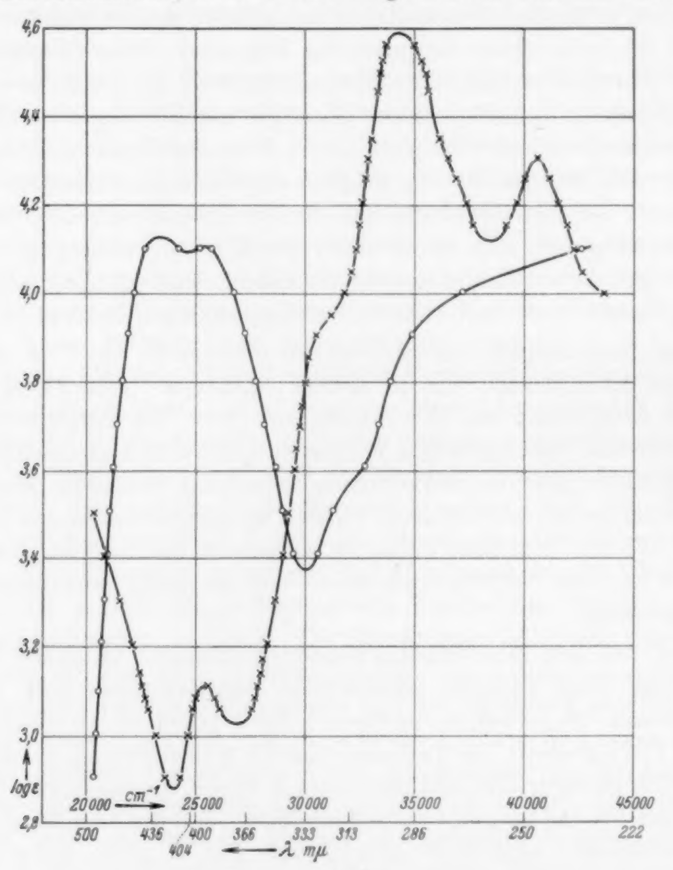


Fig. 1.
○—○ Naphtholgelb. $c = 2{,}97 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter.
×—× Methylenblau. $c = 3{,}005 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter.

nicht um eine Störung der Hydratationskräfte handelt, da solche nach den früheren Erfahrungen im allgemeinen erst bei Konzentrationen $c > 10^{-3}$ aufzutreten beginnen[1]). Ein sicherer Schluß ließe sich erst aus dem Verlauf der Kurven bei höheren Konzentrationen ziehen, der

[1]) Vgl. besonders I und IV.

jedoch mit den zur Verfügung stehenden Schichtdicken nicht verfolgt werden konnte.

Die ebenfalls zur Monoazoklasse gehörenden Farbstoffe **Orange II**, **Echtrot A** und **Azorubin S** zeichnen sich durch eine sehr ähnliche Konstitution aus, was auch in den Spektren zum Ausdruck kommt (vgl. Fig. 3), die in dem untersuchten Spektralbereich drei zum Teil nur durch Wendepunkte angedeutete Maxima aufweisen und im kurzwelligen Ultraviolett miteinander verschmelzen; das längstwellige, im Sichtbaren liegende Maximum ist offenbar der Azogruppe als „Chromophor" zuzuschreiben. Die Messungen bei 436, 366 und 313 mμ liegen bei allen Farbstoffen im abfallenden bzw. ansteigenden Ast eines der drei Maxima und sind deshalb jedenfalls qualitativ miteinander vergleichbar[1]). Dieser Vergleich ergibt nun eine vollkommene Bestätigung der bereits aus den Messungen des

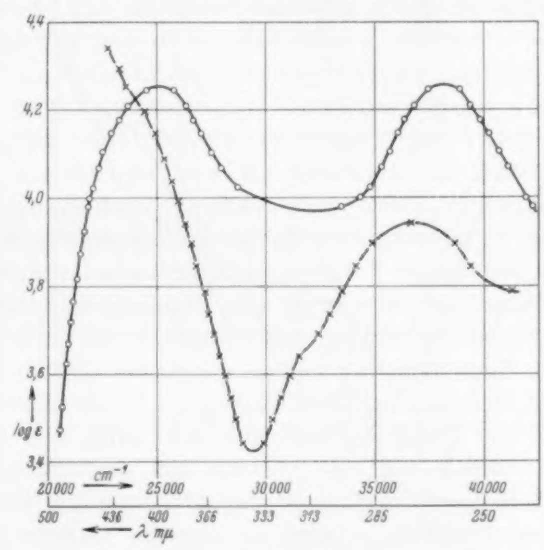


Fig. 2.

○—○ Tartrazin. $c = 2{,}86 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter.
×—× Methylorange. $c = 3{,}07 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter.

[1]) Ein strengerer Vergleich ist deshalb nicht möglich, weil die Steilheit der einzelnen Absorptionskurven bei den zur Messung benutzten Wellenlängen verschieden ist, so daß z. B. eine gleich starke Verschiebung der Banden mit steigender Konzentration sich verschieden stark in den Änderungen von ε auswirkt.

Eosins gezogenen Schlüsse. Während das Beersche Gesetz beim Azorubin S im Bereich aller Banden bis $c \sim 10^{-3}$, in der kürzestwelligen sogar bis $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter innerhalb 0·1% gültig ist, erstreckt sich dieser Befund bei den beiden anderen Farbstoffen nur auf die längstwellige Bande des Orange II und auch dort nur auf einen wesentlich kleineren Konzentrationsbereich. In allen übrigen Fällen treten beträchtliche Abweichungen vom Beerschen Gesetz

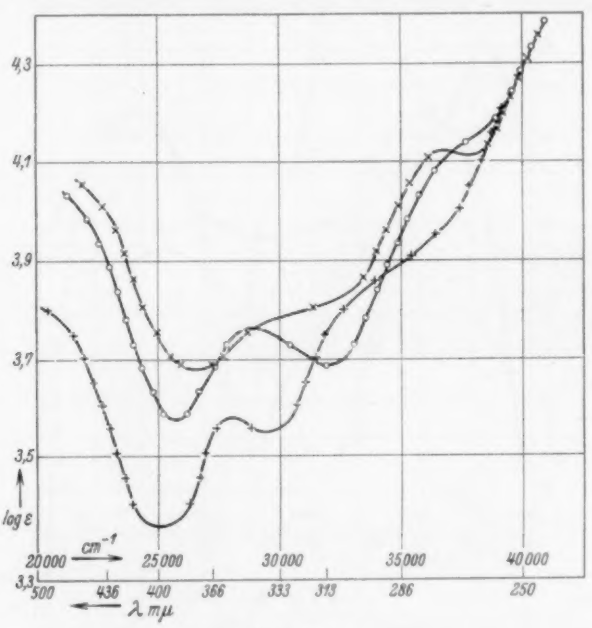


Fig. 3.

×——× Orange II. $c = 2{\cdot}94 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter.
○——○ Echtrot A. $c = 3{\cdot}11 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter.
+——+ Azorubin S. $c = 2{\cdot}98 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter.

auf (im Fall des Echtrot A betragen dieselben bei 366 mμ im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter mehr als 17%), und zwar beginnen sie teilweise schon bei $c \sim 10^{-5}$ Mol/Liter.

Dieses Ergebnis nebst der Beobachtung, daß die Abweichungen in allen drei Banden beim Echtrot A stets größer sind und früher auftreten als beim Orange II, erweist die eingangs erwähnte Vermutung als richtig, daß das optische Verhalten derartiger Ionen einerseits durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, andererseits durch die

zwischen ungeladenen Molekülteilen wirksamen Dispersionskräfte beherrscht wird, dagegen keinerlei Anzeichen von einer Wirkung interionischer COULOMBscher Kräfte oder von Bildung assoziierter Ionenpaare erkennen läßt. Wäre letzteres der Fall, so sollte man gerade beim dreifach geladenen Ion des Azorubins S besonders große und frühzeitig beginnende Abweichungen vom BEERschen Gesetz beobachten, während das Gegenteil der Fall ist. Schließt man daher die Bildung solcher BJERRUMscher Ionenpaare aus, so lassen sich die außerordentlich großen optischen Veränderungen, die bei wachsender Konzentration in diesen hochverdünnten Lösungen auftreten, nur durch sehr intensive Wechselwirkungen der beteiligten Ionen erklärlich machen, die ihrerseits wegen des raschen Abfalles der VAN DER WAALSschen Kräfte mit der Entfernung nur bei weitgehender Annäherung denkbar sind. Die mitgeteilten Messungen führen deshalb zwangsläufig zu der Auffassung, daß den großen, besonders in der Steilheit der Kurven zum Ausdruck kommenden Abweichungen vom BEERschen Gesetz eine beginnende Micellenbildung der Farbstoffionen entspricht, die um so größer ist und um so früher eintritt, je größer die Ionen sind und je weniger ihre Oberfläche durch hydrophile Gruppen abgeschirmt ist. Danach muß man annehmen, daß die Micellenbildung des Orange II bei einer Konzentration von $c \approx 10^{-4}$, die das Echtrot A mit seiner größeren Oberfläche der beiden Naphthalinkerne bereits bei $c \approx 10^{-5}$ Mol/Liter beginnt, während sie beim Azorubin S wegen der zahlreichen schwer dehydratisierbaren geladenen Gruppen erst bei viel höheren Konzentrationen eintreten dürfte[1]).

[1]) Dieses Ergebnis wird aufs beste bestätigt durch die Untersuchungen von J. B. SPEAKMAN und H. CLEGG (J. Soc. Dyers and Colour. Nov. 1934, S. 348) über die Beziehungen zwischen Konstitution und Egalisierungsvermögen verschiedener Farbstoffe. Versuche über den Flockungsbeginn durch Elektrolytzusatz zeigten, daß der Farbstoff um so mehr zu Micellenbildung neigt, je höher das Molekulargewicht des organischen Kernes ist bzw. je weniger letzterer sulfoniert ist. Auch die Stellung der Sulfogruppen spielt dabei eine Rolle insofern, als die Dispersität des Farbstoffes dann ein Maximum erreicht, wenn die Sulfogruppen möglichst weit voneinander und von den Azogruppen entfernt sind und wenn die schwerere organische Komponente des Farbstoffes stärker sulphoniert ist. Daraus geht also ebenfalls deutlich hervor, daß der Zustand derartiger großer Ionen in wässeriger Lösung durch eine Art Konkurrenz der Hydratationskräfte einerseits und der zwischen den organischen Resten wirksamen Dispersionskräfte andererseits gegeben ist.

Aus der Disazoklasse wurden das **Kongorot** und das **Benzopurpurin 4 B** gewählt, weil diese beiden Farbstoffe bereits früher in zahlreichen Untersuchungen und mit verschiedenen Methoden auf ihren Dispersitätsgrad in wässeriger Lösung hin untersucht worden sind. Sie unterscheiden sich lediglich durch die beiden in Orthostellung zu den Azogruppen befindlichen Methylreste des Benzopurpurins, und auch ihre Absorptionsspektren sind infolgedessen außerordentlich ähnlich (vgl. Fig. 4). Die Messungsergebnisse sind deshalb in diesem Fall besonders gut miteinander vergleichbar. Die ε-Kurven laufen denn auch bei den Messungen im Bereich der Azobande völlig

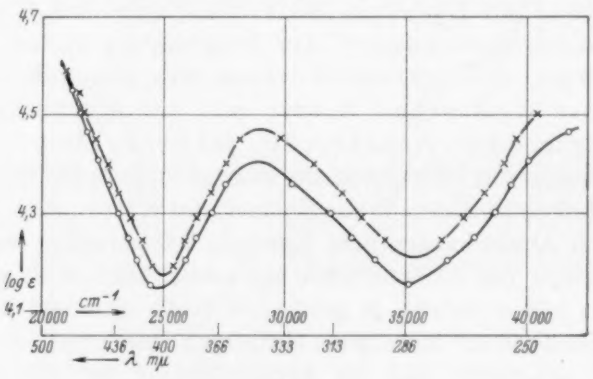


Fig. 4.
○—○ Benzopurpurin 4 B. $c = 1{,}88 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter.
×—× Kongorot. $c = 1{,}72 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

parallel (vgl. Fig. 5), eine Konstanz des ε ist auch bei $c \sim 3 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter noch keineswegs erreicht. Völlig überraschend ist dagegen das Ergebnis der Messungen im Bereich der kürzerwelligen Bande (366 und 313 mμ), indem der Extinktionskoeffizient des Kongorots mit steigender Konzentration abnimmt, wenn der des Benzopurpurins zunimmt und umgekehrt. Dies bedeutet, daß diese Bande durch Konzentrationserhöhung im Fall des Kongorots nach kürzeren Wellen, im Fall des Benzopurpurins dagegen nach längeren Wellen verschoben wird, ein Ergebnis, das deswegen besonderes Interesse verdient, weil es zeigt, wie geringfügiger konstitutiver Änderungen es bedarf, um sogar eine Richtungsänderung in der Bandenverschiebung durch äußere Einwirkungen hervorzurufen. Dies steht in Parallele zu der früher[1]) beob-

[1]) Vgl. I und II.

achteten Erscheinung, daß sich auch die Richtung des „Salzeffektes" auf Absorption oder optische Drehung eines bestimmten Ions bereits durch einen Wechsel des gleichgeladenen Ions des zugesetzten Neutralsalzes umkehren läßt[1]), und ist ein Hinweis darauf, wie empfindlich das durch die Wechselwirkung van der Waalsscher Kräfte beherrschte optische Verhalten der Ionen gegenüber sterischen Einflüssen reagiert[2]).

Was die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes betrifft, so kann sich dieselbe in dem untersuchten Spektralbereich erst auf ein Konzentrationsgebiet von $c \ll 10^{-5}$ Mol/Liter erstrecken, woraus man schließen muß, daß bei dieser Konzentration bereits eine Aggregation der Farbstoffionen zu größeren Micellen vorliegt.

Im Gegensatz dazu zeigt das zu den Pyrazolonfarbstoffen gehörende **Tartrazin** eine sehr weitgehende Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, was in Analogie zu den beim Azorubin S gefundenen Ergebnissen auf der größeren Zahl der geladenen (hydratisierten) Gruppen beruht und auf eine geringe Assoziationsneigung der Farbstoffionen hinweist.

Von besonderem Interesse ist schließlich das häufig untersuchte, zu den Thiazinen gehörende **Methylenblau**, das als Chlorhydrat in wässeriger Lösung ein sehr kompliziertes Spektrum besitzt (vgl. Fig. 1)[3]) und im Bereich von drei verschiedenen Banden untersucht werden konnte. Während die Störungsempfindlichkeit der bei 292 mμ gelegenen Hauptbande relativ gering ist und sich nicht von der der übrigen untersuchten Farbstoffe unterscheidet (vgl. Fig. 7), treten bereits in der Nähe des bei 372 mμ gelegenen Minimums beträchtliche Abweichungen vom Beerschen Gesetz auf, die im Bereich

[1]) So wird die langwellige Bande des 2,4-Dinitrophenolations durch $LiClO_4$ nach langen, durch LiF nach kurzen Wellen verschoben, und ebenso erfährt die optische Drehung des früher untersuchten Tetraalkylammoniumions durch Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ eine Zunahme, durch andere Nitrate dagegen eine Abnahme.

[2]) Diese große Empfindlichkeit gegenüber sterischen Einflüssen geht z. B. auch aus dem verschiedenen Verhalten des Benzopurpurins 4 B und des isomeren meta-Benzopurpurins hervor, das sich von dem erstgenannten nur durch die Stellung zweier Methylgruppen unterscheidet. Wie C. Robinson und J. L. Moilliet (Proc. Roy. Soc. London (A) **143** (1934) 630) gezeigt haben, treten in den Lösungen dieser beiden Farbstoffe sehr charakteristische Unterschiede in der Form der ultramikroskopischen Teilchen, der Viscosität, den Flockungserscheinungen durch Elektrolyte, der Filtrierbarkeit durch Ultrafilter, der Löslichkeit usw. auf.

[3]) Die Lage der Maxima stimmt mit den Messungen von C. E. Nurnberger und L. E. Arnow (J. physic. Chem. **38** (1934) 71) überein.

der längstwelligen Bande ein ganz ungewöhnliches Ausmaß erreichen. In dem untersuchten Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter beträgt die Zunahme des ε_{436} 88%. Das gleiche gilt auch für die schwache, bei 394 mμ gelegene Bande, in deren Bereich einige Messungen bei 405 mμ ausgeführt wurden, was mit der Anschauung übereinstimmt[1]), daß gerade die schwachen, im Sichtbaren oder nahen Ultraviolett liegenden Banden, die im ungestörten Zustand des Moleküls, d. h. in verdünntem Dampf häufig ganz „verboten" sind, in der Oberfläche des Moleküls lokalisiert und deshalb äußeren Störungen durch die Nachbarmoleküle besonders leicht zugänglich sind.

Um auch in diesem Fall ungewöhnlich großer Abweichungen vom BEERschen Gesetz eindeutig nachzuweisen, daß es sich dabei nicht um Bildung „undissoziierter Moleküle" handelt, wurden noch einige Messungen bei konstanter Konzentration des Methylenblaus, aber steigendem *HCl*-Zusatz ausgeführt, die ebenfalls in Fig. 5 mitaufgetragen sind. Der flache Verlauf der Kurve bei gleicher ionaler Gesamtkonzentration gegenüber dem Steilanstieg bei Konzentrationszunahme des Methylenblaus selbst ist ein sicherer Hinweis darauf, daß es sich auch hier um Wechselwirkungen der Methylenblaukationen untereinander handelt, die jedenfalls im Sinn einer Aneinanderlagerung gedeutet werden müssen. Der kaum verminderte Steilanstieg der Kurve auch bei $c \sim 10^{-5}$ Mol/Liter läßt ferner darauf schließen, daß der Beginn dieser Micellenbildung bei noch wesentlich kleineren Konzentrationen zu suchen ist[2]).

Von Interesse ist ferner der auch für den technischen Färbeprozeß wichtige Umstand, daß sich die Aggregation der Farbstoffionen

[1]) Vgl. KUHN, W. und GORE, H. K., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 389.

[2]) Der Beginn der Micellenbildung ließ sich in diesem Fall mit den zur Verfügung stehenden Schichtdicken nicht feststellen. Auf den Assoziationsgrad kann man aus den Messungen nicht schließen, weil die Steigungen der Kurven kein quantitatives Maß für denselben darstellen. Sonst müßte man z. B. annehmen, daß Methylenblau sehr viel stärker assoziiert ist, als etwa Kongorot, was auf Grund anderer Untersuchungen nicht wahrscheinlich ist. Es ist anzunehmen, daß die Aneinanderlagerung der beiden ersten Ionen je nach den sterischen Verhältnissen zu größeren optischen Veränderungen Anlaß geben kann, als wenn an eine größere Micelle noch ein weiteres Ion angelagert wird. Daraus wäre zu schließen, daß beim Methylenblau im wesentlichen eine Doppelionenbildung eintritt, während bei Kongorot und Benzopurpurin 4 B auch in den hochverdünnten Lösungen schon größere Micellen vorliegen.

durch Zusatz anorganischer Neutralsalze nicht in gleichem Maße beeinflussen läßt wie durch die Konzentrationserhöhung der Farbstoffionen selbst, eine Beobachtung, die auch beim Eosin wiederholt gemacht wurde und die schon aus dem Massenwirkungsgesetz folgt, wenn man lediglich ein Gleichgewicht zwischen einfachen und Doppelionen annimmt. Daraus ist zu schließen, daß die „aussalzende" Wirkung der Neutralsalze, die nach den üblichen Anschauungen der Inanspruchnahme des Lösungsmittels als Hydratwasser durch die zugesetzten Ionen zugeschrieben wird, erst bei höheren Konzentrationen merklichen Einfluß gewinnt.

Insgesamt bestätigen die mitgeteilten Messungen die schon in den früheren Arbeiten gemachte Beobachtung, daß der Geltungsbereich des Beerschen Gesetzes im allgemeinen bei weitem überschätzt wird[1]) und daß der Beginn der Abweichungen zwar maßgebend von der Störungsempfindlichkeit der untersuchten Bande abhängt, daß sich aber die Gültigkeit, abgesehen von dem nichtspezifischen Einfluß des Brechungsindex, nur in seltenen Fällen über die Konzentration $c \sim 10^{-2}$ Mol/Liter hinaus erstreckt, weil dann bereits die Störung der Solvatationskräfte durch die Konzentrationszunahme bemerkbar wird. Ein wesentlich früherer Beginn der Abweichungen muß jedoch spezifischen Wechselwirkungen der gelösten Ionen zugeschrieben werden, die nur auf van der Waalsschen Kräften beruhen können, wie die Unabhängigkeit der beobachteten Effekte von Ladung und Größe der Gegenionen, sowie die auch in der vorliegenden Arbeit wieder beobachtete „optische Konstanz" bei genügend kleinen Konzentrationen zeigt. Daß es sich dabei in erster Linie um Londonsche Dispersionskräfte handeln dürfte, wurde bereits früher betont. Näheres über die Wechselwirkungen zwischen Ion und Lösungsmittelmolekülen soll demnächst an Hand von Absorptionsmessungen in Wasser—Alkohol-Mischungen mitgeteilt werden.

Das Problem der Dispersität wässeriger Farbstofflösungen ist deswegen von besonderem Interesse, weil nach zahlreichen neueren und zum Teil auch älteren Untersuchungen offenbar ein Zusammen-

[1]) Nach Fr. B. Gribnau, H. R. Kruyt und L. S. Ornstein (Kolloid-Z. 75 (1936) 262) soll es z. B. in molekulardispersen Lösungen stets ein bestimmtes Wellenlängen- und Konzentrationsgebiet geben, wo das Gesetz gültig ist. Dieses Konzentrationsgebiet wird jedoch nach den bisherigen Erfahrungen im allgemeinen stets unterhalb 10^{-2} Mol/Liter liegen, wenn es sich um Messungen in wässerigen Lösungen handelt.

Tabelle 2. Messungen bei 436 mμ.

1. Naphtholgelb in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	4·604 · 10^{-6}	1·643 · 10^{-5}	4·717 · 10^{-5}	8·888 · 10^{-5}	1·681 · 10^{-4}	8·922 · 10^{-4}
	13590	13574	13573	13566	13576	13548

2. Methylorange in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	2·793 · 10^{-5}	1·004 · 10^{-4}	5·426 · 10^{-4}
	20990	21060	21195

3. Orange II in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	6·088 · 10^{-6}	2·163 · 10^{-5}	6·154 · 10^{-5}	1·176 · 10^{-4}
	9876	9873	9882	9892

4. Echtrot A in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	7·865 · 10^{-6}	2·827 · 10^{-5}	7·885 · 10^{-5}	1·522 · 10^{-4}	2·820 · 10^{-4}	1·525 · 10^{-3}
	8040	7975	7845	7701	7458	6646

5. Azorubin S in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	1·748 · 10^{-4}	6·231 · 10^{-4}	3·310 · 10^{-3}
	3666	3666	3644

6. Kongorot in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	2·643 · 10^{-5}	9·502 · 10^{-5}	5·130 · 10^{-4}
	24770	24680	24550

7. Benzopurpurin 4 B in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	2·916 · 10^{-5}	1·041 · 10^{-4}	5·628 · 10^{-4}
	21155	21055	20920

8. Tartrazin in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	4·295 · 10^{-5}	1·542 · 10^{-4}	8·308 · 10^{-4}
	13640	13650	13656

9. Methylenblau in 0·005 norm. *HCl*.

c Mol/l	1·133 · 10^{-5}	4·753 · 10^{-5}	4·871 · 10^{-5}	1·722 · 10^{-4}	5·691 · 10^{-4}	9·478 · 10^{-4}
	956·5	1110	1112	1248	1396	1459
c Mol/l	1·972 · 10^{-3}	1·098 · 10^{-2}				
	1530	1802				

Tabelle 3. Messungen bei 366 mμ.

1. Naphtholgelb in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	7·864 · 10^{-5}	2·805 · 10^{-4}	1·517 · 10^{-3}
	7641	7642	7629

2. Methylorange in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	3·613 · 10^{-5}	1·352 · 10^{-4}	1·968 · 10^{-4}	4·816 · 10^{-4}	2·606 · 10^{-3}
	5835	5790	5770	5683	5410

3. Orange II in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	4·003 · 10^{-5}	1·220 · 10^{-4}	2·174 · 10^{-4}	4·359 · 10^{-4}	2·356 · 10^{-3}
	4660	4640	4606	4515	3905

4. Echtrot A in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	1·265 · 10^{-5}	4·524 · 10^{-5}	2·446 · 10^{-4}
	5207	5088	4306

Tabelle 3 (Fortsetzung).

5. Azorubin S in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	1·732 · 10^{-5}	6·178 · 10^{-5}	1·442 · 10^{-4}	3·346 · 10^{-4}	5·152 · 10^{-4}	2·782 · 10^{-3}
	3711	3706	3710	3710	3703	3660

6. Kongorot in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	2·560 · 10^{-6}	9·168 · 10^{-6}	2·129 · 10^{-5}	4·951 · 10^{-5}	7·594 · 10^{-5}	4·111 · 10^{-4}
	26856	26830	26745	26606	26480	26050

7. Benzopurpurin 4 B in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	2·942 · 10^{-6}	2·402 · 10^{-5}	5·678 · 10^{-5}	8·610 · 10^{-5}	4·645 · 10^{-4}
	23605	23680	23740	23725	24060

8. Tartrazin in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	3·975 · 10^{-5}	1·419 · 10^{-4}	7·665 · 10^{-4}
	13306	13326	13369

9. Methylenblau in 0·005 norm. *HCl*.

c Mol/l	4·753 · 10^{-5}	1·722 · 10^{-4}	9·478 · 10^{-4}
	1137	1180	1252

Tabelle 4. Messungen bei 313 mμ.

1. Naphtholgelb in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	1·720 · 10^{-4}	6·140 · 10^{-4}	3·323 · 10^{-3}
	3587	3587	3587

2. Methylorange in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	1·352 · 10^{-4}	4·816 · 10^{-4}	2·606 · 10^{-3}
	5325	5330	5473

3. Orange II in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	9·160 · 10^{-6}	3·275 · 10^{-5}	9·176 · 10^{-5}	1·768 · 10^{-4}	3·273 · 10^{-4}	1·770 · 10^{-3}
	6543	6560	6583	6617	6679	7060

4. Echtrot A in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	1·265 · 10^{-5}	4·524 · 10^{-5}	2·446 · 10^{-4}
	5847	5893	6180

5. Azorubin S in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	9·397 · 10^{-5}	3·412 · 10^{-4}	1·846 · 10^{-3}
	5944	5943	5944

6. Kongorot in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	7·657 · 10^{-6}	2·129 · 10^{-5}	4·145 · 10^{-5}	7·594 · 10^{-5}	4·111 · 10^{-4}
	24210	24435	26640	24855	25595

7. Benzopurpurin 4 B in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	1·050 · 10^{-5}	2·402 · 10^{-5}	5·678 · 10^{-5}	8·610 · 10^{-5}	4·645 · 10^{-4}
	24185	24090	23950	23870	23676

8. Tartrazin in 0·005 norm. *NaOH*.

c Mol/l	4·457 · 10^{-5}	1·596 · 10^{-4}	8·615 · 10^{-4}
	9875	9872	9837

9. Methylenblau in 0·005 norm. *HCl*.

c Mol/l	5·110 · 10^{-5}	1·820 · 10^{-4}	9·850 · 10^{-4}
	11845	11785	11590

hang zwischen dem Dispersitätsgrad und den färberischen Eigenschaften der Farbstoffe besteht. So haben z. B. NEALE und seine Mitarbeiter[1]) gezeigt, daß beim Färbeprozeß von Cellulose mit direkt

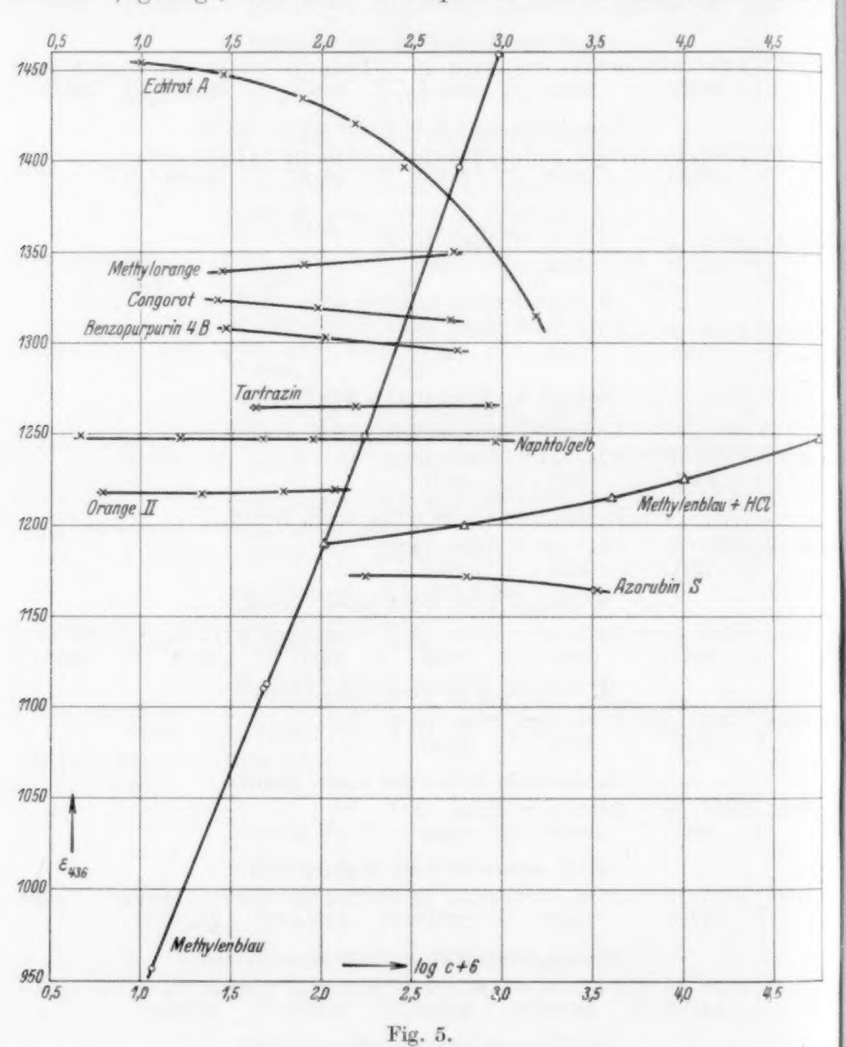


Fig. 5.

[1]) NEALE, S. M. und STRINGFELLOW, W. A., Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 1167. GARVIE, W. M., GRIFFITHS, L. H. und NEALE, S. M., Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 2. HANSON, J. und NEALE, S. M., Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 386. GRIFFITHS, L. H. und NEALE, S. M., Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 395.

ziehenden substantiven Farbstoffen, zu denen auch die Disazofarbstoffe gehören, stets eine reversible Gleichgewichtsverteilung des Farbstoffes zwischen Lösung und fester Phase erreicht wird, wenn man genügend lange wartet, bis sich das Gleichgewicht einstellt. Fasern mit verschiedener „Affinität" zum Farbstoff unterscheiden sich dabei

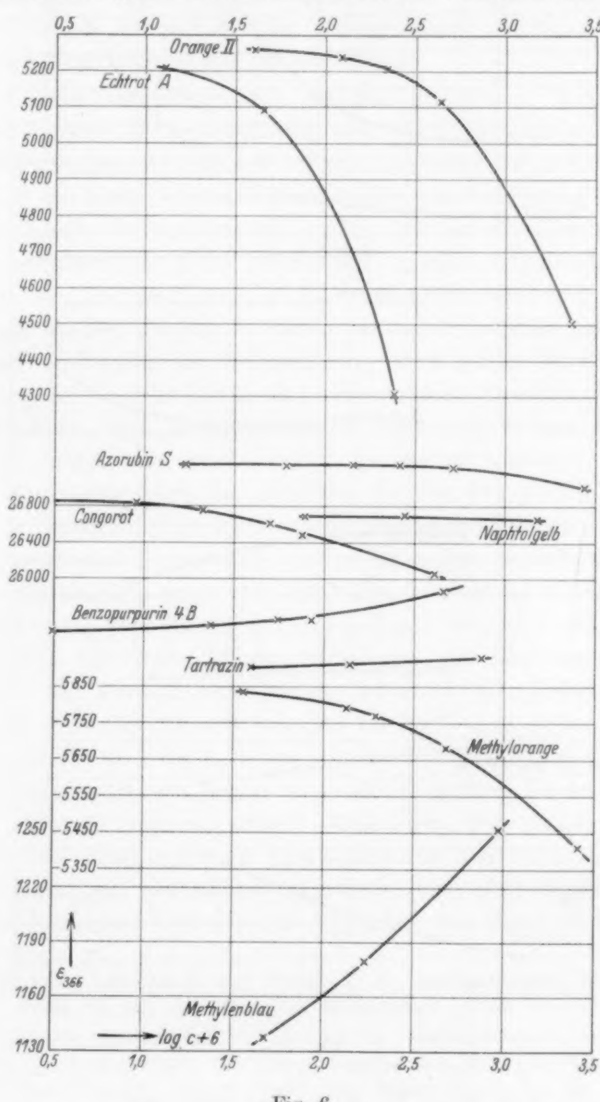


Fig. 6.

hauptsächlich in der Geschwindigkeit, mit der dieses Gleichgewicht erreicht wird. Die auch bei einer gegebenen Faser auftretenden enormen Unterschiede in der Färbegeschwindigkeit der einzelnen substantiven Farbstoffe lassen sich nach Versuchen von MORTON[1])

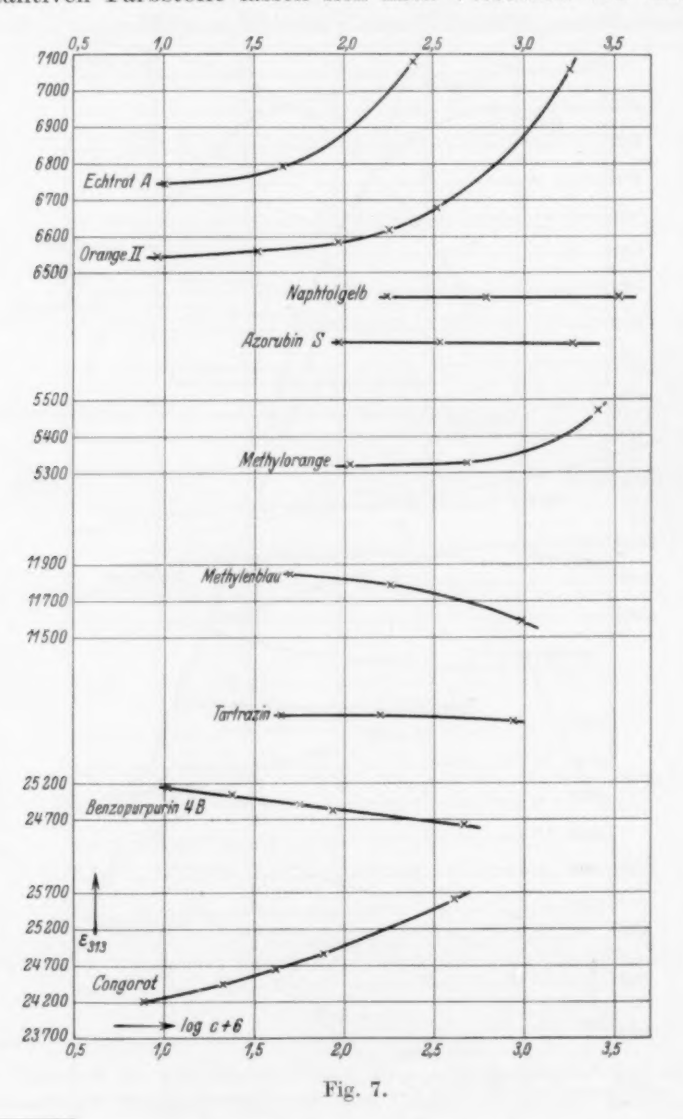


Fig. 7.

[1]) MORTON, T. H., Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 262.

über die Ultrafiltration von Farbstofflösungen im wesentlichen auf den verschiedenen Aggregationsgrad der Farbstoffionen in der Lösung zurückführen. Ähnliche Feststellungen wurden von verschiedenen anderen Seiten gemacht[1]). Die zahlreichen Untersuchungen über den Dispersitätsgrad bzw. die Micellengröße in Farbstofflösungen erscheinen deshalb nicht nur vom theoretischen, sondern auch vom technischen Standpunkt aus gerechtfertigt.

Nun haften allerdings den meisten zu diesem Zweck herangezogenen Untersuchungsmethoden beträchtliche Unsicherheiten an, die darauf beruhen, daß es sich bei den wässerigen Farbstofflösungen gewöhnlich um Elektrolytlösungen handelt und daß deshalb die interionischen Kräfte berücksichtigt werden müssen, die gerade bei der Bildung größerer Micellen wegen der dabei auftretenden großen Ladungen der Teilchen auch in Konzentrationsbereichen nicht vernachlässigt werden dürfen, in denen sie sonst nur eine geringe Korrektur der Meßergebnisse hervorrufen. Dies gilt z. B. für alle aus Messungen der Leitfähigkeit, des osmotischen Druckes, der Überführungszahlen, der Beweglichkeiten, aber auch der Diffusionsgeschwindigkeiten oder der Viscosität gezogenen Schlüsse. Außerdem können sich auch sterische Einflüsse in der Form der gebildeten Micellen (z. B. stäbchenförmige oder kugelförmige Teilchen) und damit in den genannten Eigenschaften der Lösungen auswirken. Es ist deshalb verständlich, wenn sich die Meßergebnisse nach den verschiedenen Methoden sehr häufig widersprechen. So galt z. B. Eosin und Methylenblau auf Grund älterer Diffusions- und Dialysemessungen[2]) in Wasser als ionendispers gelöst, während die früheren Untersuchungen über die Absorption des Eosins[3]) und neue Messungen von ROBINSON[4]) über die Leitfähigkeit des Methylenblaus die Existenz von Ionenaggregationen schon in hochverdünnten Lösungen sicherstellten. Ebenso ergeben neuere Messungen übereinstimmend das Resultat, daß Kongorot und Benzopurpurin 4 B auch in sehr verdünnten Lösungen weitgehend aggregiert sind und deshalb typisch kolloidale Lösungen bilden[5]), ein Ergebnis, das durch die optischen

---

[1]) Vgl. z. B. LENHER, S. und SMITH, J. E., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 497, 504. ROSE, R. E., Am. Dyestuff Reports **24** (1935) 97. [2]) Vgl. die Literaturzusammenstellung bei FREUNDLICH, H., Kapillarchemie, Bd. II, S. 522. [3]) Vgl. III. [4]) ROBINSON, C., Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 245. [5]) Vgl. VALKÓ, E., Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 230. ROBINSON, C., loc. cit. LANGE, B., Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 277.

Messungen durchaus bestätigt wird. Daß dagegen auch in Lösungen von Methylorange, Orange II und Echtrot A schon bei molaren Konzentrationen $c \ll 10^{-3}$ merkliche Micellenbildung einsetzt, widerspricht ebenso wie die an Eosinlösungen gewonnenen Ergebnisse den bisherigen Ansichten. Die mehrfach hervorgehobene Eignung der optischen Methode für derartige Untersuchungen beruht vor allem darauf, daß sie von den interionischen Effekten unabhängig und deshalb weitgehend hypothesenfrei ist, ferner aber auch auf der Möglichkeit, durch geeignete Wahl des Spektralbereiches die Vorgänge mit gleicher relativer Genauigkeit auch bei so hohen Verdünnungen zu verfolgen, wie sie den übrigen Methoden im allgemeinen überhaupt nicht mehr zugänglich sind.

Zürich, physikal.-chem. Institut der Universität und

Tübingen, physikal.-chem. Abt. des chem. Instituts der Universität.

Die Molwärme des Methans in festen CH_4—Kr-Mischungen[1]).

Von

A. Eucken und **H. Veith.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 9. 36.)

Aus der experimentell zwischen 12° und 80° bestimmten Molwärme einer Anzahl von CH_4—Kr-Mischkristallen werden die Molwärmen des CH_4 in diesen Mischkristallen hergeleitet und aus diesen durch Abzug des von den Gitterschwingungen herrührenden Anteils die Rotationswärme des Methans.

Die bei reinem Methan sehr beträchtliche Anomalie der Molwärme (bzw. Rotationswärme) bei 20·6° verschwindet schon bei relativ geringen Kr-Zusätzen. Bei einem Kr-Gehalt von etwa 30 bis 50% steigt die Rotationswärme monoton mit der Temperatur an; bei der an Kr konzentriertesten Mischung (72%) bildet sich wieder ein schwaches Maximum bei etwa 22° aus. Bei hohen Temperaturen (oberhalb 30°) besitzt die Rotationswärme durchweg (auch bei reinem CH_4) einen Wert in der Nähe von $3/2R$ cal/Grad.

Die Ergebnisse führen in Übereinstimmung mit sonstigen Erfahrungen zu dem Schluß, daß im festen Zustand (im Gegensatz zum gasförmigen) die drei Methanmodifikationen unmittelbar ineinander übergehen; über das Zustandekommen der freien Rotation im festen Körper wird eine von der bisherigen etwas abweichende Vorstellung entwickelt.

1. Einleitung und Problemstellung.

Nach wie vor bieten eigentümliche Umwandlungen fester Stoffe, die bisher besonders ausgeprägt beim NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, CH_4, HBr, HJ und $NaNO_3$ beobachtet wurden[2]), Interesse, da sie sich von den normalen allotropen Umwandlungen fester Körper durch folgende charakteristische Kennzeichen unterscheiden:

1. Es tritt keine (oder nur eine geringfügige) Änderung der Kristallstruktur auf[3]).

2. Die Umwandlung erstreckt sich über ein endliches Temperaturintervall, welches meist einige zehntel Grade beträgt.

3. Die Umwandlung vollzieht sich normalerweise nicht vollständig umkehrbar, indem die charakteristischen calorischen und

[1]) Dissertation der Georg August-Universität zu Göttingen, eingereicht am 18. September 1936 bei der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät.

[2]) Literaturangaben bei Eucken, A., Physik. Z. **35** (1934) 954, sowie bei Fuchs, O. und Wolf, K. W., Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 6 I, S. 453f. Leipzig 1935. [3]) Speziell beim CH_4 geht dies eindeutig aus der Arbeit von Mooy (Proc. Acad. Amsterdam **34** (1931) 550) hervor.

thermischen Größen (Enthalpie und Volumen) bei der Erwärmung einen anderen Temperaturverlauf zeigen als bei der Abkühlung, d. h. es tritt eine thermische Hysteresis auf. Dabei sind aber merkwürdigerweise die Erwärmungs- und Abkühlungskurven für sich vollkommen reproduzierbar, also von der Zeitdauer der Erwärmung bzw. Abkühlung praktisch unabhängig. —

Das Auftreten einer derartigen Anomalie, die sich besonders deutlich in der Temperaturkurve der Molwärme zu erkennen gibt, ist unter Berücksichtigung der Tatsache des Nichtvorhandenseins einer Gitteränderung allein vom Standpunkte der eingebürgerten Theorien des festen Aggregatzustandes nicht erklärbar. Nach dieser existiert nämlich für jeden festen Körper ein bestimmtes inneres Schwingungsspektrum, das bei steigender Temperatur allmählich angeregt wird; doch zeigte FOWLER[1]), daß man auch bei Annahme eines sehr allgemeinen Ausdruckes für die Gestalt dieses Spektrums unter allen Umständen nur zu einem monotonen Verlauf der Temperaturkurve der Molwärme gelangt. Die tatsächlich vorhandenen Maxima der $C_p - T$-Kurve hat nun zuerst PAULING[2]) dadurch zu deuten versucht, daß ein Teil der vorhandenen Freiheitsgrade bei tiefer Temperatur aus Torsionsschwingungen der einzelnen Molekeln besteht, die sich dann bei höherer Temperatur innerhalb eines relativ engen Temperaturbereiches in Rotationen verwandeln. Experimentell wurde diese Auffassung insbesondere dadurch gestützt, daß bei polaren Molekeln (z. B. HBr) die Dielektrizitätskonstante in der Nähe des Umwandlungspunktes nahezu sprunghaft von kleinen Werten mit positiven Temperaturkoeffizienten zu hohen Werten mit negativen Temperaturkoeffizienten übergeht[3]). Ferner fanden KRACEK und Mitarbeiter bei der Umwandlung von $NaNO_3$ bei 275° abs. eine Intensitätsänderung der Röntgenlinien, die zwanglos durch das Auftreten einer Drehung der NO_3-Radikale gedeutet werden kann[4]).

Um das Problem theoretisch quantitativ erfassen zu können, pflegt man die Molekeln hinsichtlich ihrer Drehbewegungen als gehemmte Rotatoren anzusehen, die bei geringer Energie (tiefer Temperatur) Schwingungen um bestimmte Gleichgewichtslagen ausführen, die sich aber bei zunehmender Energie überschlagen, so daß

[1]) FOWLER, R. H., Proc. Roy. Soc. London **152** (1935) 1. [2]) PAULING, L., Physic. Rev. **36** (1930) 430. [3]) SMYTH, C. B. und HITCHOOCK, C. S., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 1830; **56** (1934) 1084. [4]) KRACEK, F. C., POSNJAK, E. und HENDRICKS, S. B., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 3339.

eine Rotation entsteht. Indessen erfolgt dieser Übergang normalerweise innerhalb eines recht weiten Temperaturgebietes, und es bedarf daher noch einer besonderen Zusatzannahme, um den nahezu diskontinuierlichen Übergang von der Oszillation in eine Rotation deuten zu können. Bereits PAULING wies darauf hin[1]), daß eine solche Erklärung gelingt, wenn man annimmt, daß die der freien Rotation entgegenstehende Hemmung, d. h. die Höhe der Potentialberge, die sich zwischen den einzelnen stabilen Ruhelagen befinden, nicht konstant ist, sondern um so kleiner wird, je größer die Wärmebewegung ist, je mehr Molekeln also bereits rotieren. Indessen hat PAULING selbst diesen Gedanken quantitativ nicht weiter verfolgt. Diese Lücke wurde nun von R. H. FOWLER[2]) auszufüllen versucht. Er gelangte durch eine plausible Annahme zu einer Formel für die Veränderlichkeit der Hemmung E mit der Temperatur

$$E = E_0 \left(1 - e^{-\beta E/RT}\right),$$

in welcher E_0 die Anfangshemmung (bei tiefer Temperatur), β eine Konstante kleiner als Eins bedeuten. Doch sind seine Endformeln für den Fall des CH_4 nicht ohne weiteres verwendbar, weil diese sich nur auf *klassische* gehemmte Rotatoren beziehen, während sich die Umwandlung des Methans bereits in einem Gebiet vollzieht, in welchem die quantenhafte Energieverteilung sicher nicht zu vernachlässigen ist. Überdies bemühte sich FOWLER durch weitere (physikalisch nicht unmittelbar einleuchtende) Zusatzannahmen zu einer wirklichen Diskontinuität der Molwärme bei einer bestimmten Temperatur zu gelangen, die nach JUSTI und v. LAUE[3]) sowohl thermodynamisch unmöglich erscheint, wie auch bei genauerer Prüfung als experimentell widerlegt anzusehen ist[4]).

Soweit gegenwärtig ein Überblick möglich ist, wird vorläufig auch jede weitere Theorie bis zu einer quantitativen Durchführung nicht ohne irgendwelche Zusatzannahmen auskommen, da über die gegenseitige Beeinflussung (Koppelung) der einzelnen gehemmten Rotatoren und über die Abhängigkeit der jeweiligen Hemmung von der gesamten Wärmebewegung keine konkreten Unterlagen vorhanden sind. Bei dieser Sachlage erschien es daher zweckmäßig, *zu untersuchen, ob und wie weit sich die Koppelung der Rotatoren durch meßbare experimentelle Eingriffe beeinflussen läßt.*

---

1) PAULING, loc. cit. 2) FOWLER, R. H., Proc. Roy. Soc. London **149** (1935) 1. 3) JUSTI und v. LAUE, Ber. Berl. Akad. **1934**, 237. 4) EUCKEN, A. und BARTHOLOMÉ, E., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Fachgr. II, **2** (1936) 51.

Eine Möglichkeit hierzu bietet die Ermittlung der Rotationswärme des Methans in Mischkristallen mit Edelgasen. Denn, wenn die Methanmolekeln durch Edelgasatome voneinander getrennt werden, ist zu erwarten,

1. daß die (Anfangs)hemmung sich ändert,

2. daß die Hemmung einer bestimmten CH_4-Molekel nicht mehr durch den Bewegungszustand anderer CH_4-Molekeln beeinflußt wird und daher einen von der Temperatur unabhängigen Wert annimmt.

Entsprechende Versuche mit CH_4-Ar-Mischkristallen wurden bereits von A. PERLICK[1]) ausgeführt, doch war nur ein kleiner Teil der erhaltenen Ergebnisse zu weiteren Schlußfolgerungen verwendbar, da CH_4 und Ar im festen Zustand nicht vollkommen mischbar sind; anscheinend erweitert sich die Mischungslücke nach tiefen Temperaturen hin, was zur Folge hatte, daß ein großer Teil der Messungen der Molwärmen durch Wärmeeffekte infolge teilweiser Entmischung entstellt waren. Erheblich günstiger liegen die Verhältnisse beim System CH_4-Kr. Da, wie nachfolgende Gegenüberstellung zeigt, die Molekular- bzw. Atomdurchmesser bzw. die mittels Röntgenstrahlen bestimmten Gitterabstände beim CH_4 und Kr einander näher liegen als beim CH_4 und Ar, war hier von vornherein eine völlige Mischbarkeit zu erwarten, was auch durch eine unmittelbare Bestimmung des Zustandsdiagramms bestätigt wurde[2]).

Gitterkonstanten in Å bei 20° abs.

CH_4	Kr	Ar
5·89[3])	5·59[4])	5·42[5])

Infolgedessen treten bei der Messung der Molwärme von CH_4-Kr-Mischkristallen in der Tat keine Störungen durch Entmischungsvorgänge oder dergleichen auf, so daß die hier erhaltenen Ergebnisse zu Rückschlüssen über das calorische Verhalten der durch Edelgasatome voneinander getrennten Methanmolekeln im festen Zustande verwendbar sind.

Freilich stößt die Auswertung der unmittelbaren Meßergebnisse zunächst auf folgende Schwierigkeit: Von Interesse ist die Molwärme

[1]) PERLICK, Diss. Göttingen 1936. Vgl. auch EUCKEN, A., loc. cit. [2]) Vgl. hierzu VEITH, H., und SCHRÖDER, E., Schmelzdiagramme einiger binärer Systeme aus kondensierten Gasen. Erscheint demnächst. Ferner von STACKELBERG, G. M. T., QUATRAM, F. und ANTWEILER, H. J., Z. Elektrochem. **42** (1936) 552. [3]) MOOY, loc. cit. [4]) KEESOM und MOOY, Proc. Acad. Amsterdam **33** (1930) 447. [5]) SIMON und v. SIMSON, Z. Physik **25** (1924) 160.

des Methans in den Mischkristallen; unmittelbar gemessen wird aber selbstverständlich nur die Molwärme der Mischkristalle selbst. Es hat aber überhaupt nur dann einen Sinn, von einer „Molwärme des Methans" in Mischkristallen zu sprechen, wenn die Molwärmen der letzteren sich additiv aus denen beider Komponenten zusammensetzt[1]). Wir glauben nun, zeigen zu können, daß sich in unserem Falle zwar nicht die Molwärme C_p, wohl aber C_v wirklich additiv verhält, so daß es in der Tat möglich ist, über die eigentliche Molwärme des Methans in Mischkristallen mit *Kr* einigermaßen zuverlässige Angaben zu machen.

2. Experimentelles.

a) Apparatur und Meßmethode.

Die zur Messung der spezifischen Wärme dienende Versuchsanordnung war bis auf wenige Änderungen die gleiche wie die zum erstenmal von Clusius[2]) benutzte, mit der sich durch Abpumpen von festem Wasserstoff eine Temperatur von etwa 10° abs. erreichen läßt.

Jedoch wurde an Stelle des bisher gebräuchlichen Bleidrahtes[3]) oberhalb 25° ein von Heraeus bezogener sehr reiner ausgeglühter Platindraht und unterhalb 25° ein geeigneter Konstantandraht als Widerstandsthermometer verwandt. Beide Drähte waren außen auf das Calorimetergefäß aufgewickelt, während der Heizdraht, wie üblich, innen angebracht war.

Der Platindraht wurde bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffes und einem Punkt der Temperatur der flüssigen Luft geeicht und unter Verwendung einer von Henning[4]) angegebenen zweikonstantigen Interpolationsformel an die vollständigere Temperatur-

---

[1]) Selbstverständlich kann man (im Prinzip) stets die partielle Molwärme einer Komponente in einer Mischung bestimmen, doch sind in dieser bei Fehlen einer Additivität der eigentlichen Molwärmen stets temperaturabhängige Anteile der potentiellen Energie zwischen den beiden Komponenten enthalten, so daß das hier interessierende Problem durch ihre Ermittlung nicht unmittelbar gefördert würde. [2]) Clusius, V., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 41. [3]) Da es sich als nötig erwies, den Versuchskörper zuweilen raschem Temperaturwechsel zu unterwerfen, überwogen die bekannten Nachteile des Bleidrahtes (zu geringe mechanische Festigkeit daher häufiges Zerreißen) seine Vorteile (geringe Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen, annähernde Konstanz des Temperaturkoeffizienten bis zu relativ tiefen Temperaturen hinab). [4]) Henning, F., Naturwiss. **16** (1928) 617.

widerstandskurve eines von K. ONNES und TUYN untersuchten Platindrahtes angeschlossen[1]).

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des Konstantandrahtes in dem in Frage kommenden Gebiet wurde im eigenen Calorimeter durch Eichmessungen bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffes und bei zwei tieferen Temperaturen, die durch den Dampfdruck des Wasserstoffes festgelegt waren, ermittelt. Die drei Werte lieferten praktisch den gleichen Temperaturkoeffizienten (2·080 Ohm/Grad). Durch Anschluß an das Platinthermometer ergab sich, daß die lineare Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in diesem Falle bis etwa 23° gewahrt blieb[2]). Der Absolutwert des Widerstandes betrug bei 20·38° 1183·94 Ohm; er war zwar von Meßreihe zu Meßreihe kleinen Schwankungen unterworfen, die aber zu keinen Störungen Anlaß gaben.

Die Meßmethodik war die für die Bestimmung von spezifischen Wärmen übliche: Beobachtung der Vorperiode, relativ kurze Heizzeit, Nachperiode. Oberhalb 25° betrug die Heizzeit 30 bis 60 Sekunden, unterhalb 25° (wegen der größeren Gangkorrektionen) 15 bis 30 Sekunden, was bei einer Stromstärke von etwa 0·0333 bzw. 0·0125 A eine durchschnittliche Temperaturerhöhung von 5° bzw. 1° zur Folge hatte. Unter Zuhilfenahme des heizbaren Mantels, welcher das Calorimetergefäß umgab, konnten die Gangkorrektionen auch weit oberhalb der Badtemperatur kleiner als 0·3 % gehalten werden. Unterhalb 20° machte die Gangkorrektion wegen der größeren Wärmeleitung

[1]) Wahrscheinlich handelt es sich bei dem von uns benutzten *Pt*-Draht um das gleiche (von Heraeus bezogene) Material, für welches die Gültigkeit der HENNINGschen Formel kürzlich von HENNING und OTTO (Physik. Z. **37** (1936) 634) noch einmal ausdrücklich bestätigt wurde.

[2]) Durch den Umstand, daß der Widerstand des Konstantandrahtes in anderen Fällen (vgl. BARTHOLOMÉ, E. und EUCKEN, A., Z. Elektrochem. **42** (1936) 547) eine kompliziertere Temperaturabhängigkeit zeigt (es handelt sich hierbei um Proben, die einer anderen Spule entnommen waren), wird unser Ergebnis nicht beeinträchtigt. Eine Gewähr für die Richtigkeit des letzteren bietet ein Vergleich der von uns für die Molwärme des *Kr* erhaltenen Wertes mit denen von CLUSIUS (Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 459), die zwischen 17° und 20° innerhalb der Meßgenauigkeit mit denjenigen dieser Arbeit übereinstimmen und einen konstanten Θ-Wert 65 ergeben. Unterhalb 15° behalten unsere c_p-Werte diesen Θ-Wert bei, während bei CLUSIUS hier der Θ-Wert eine sprungweise Änderung auf 62·5 erleidet. Selbst wenn aber diese nicht voll ausreichende Übereinstimmung durch einen systematischen Fehler unserer Messungen verursacht sein sollte, so würde dies für die aus unseren Ergebnissen zu ziehenden Schlußfolgerungen ohne wesentliche Bedeutung sein, da diese in erster Linie auf einem Vergleich der mit den verschiedenen Mischungen gewonnenen Zahlen beruhen.

vor allem der Zuleitungsdrähte etwa 1% aus. Die übrigen Versuchsvariabeln wie Stromstärke, Zeit, Heizwiderstand waren mit größerer Genauigkeit bestimmbar, so daß der Gesamtfehler der einzelnen Meßpunkte bei durch abgepumpten Wasserstoff erzeugten Temperaturen auf 1% und im übrigen Temperaturgebiet auf 0·5% einzuschätzen ist. Durch den Abzug der Wärmekapazität des leeren Calorimetergefäßes wurden diese Fehler nicht wesentlich vergrößert, da diese bei den tiefsten Temperaturen nur etwa 10% und bei den höheren 20% des Gesamtwertes ausmachte.

Neben der üblichen (statischen) Meßmethode wurde in einigen Fällen auch ein „dynamisches" Verfahren benutzt, welches eine sehr viel kürzere Erwärmungsdauer der Versuchssubstanz ermöglichte. Bei diesem wurde der Versuchskörper ohne Unterbrechung in einem Zuge von der tiefsten Temperatur bis zur Temperatur der flüssigen Luft erwärmt. Gangbeobachtungen wurden nicht vorgenommen, doch wurden durch gleichzeitiges Erwärmen des das Meßgefäß umgebenden Metallmantels störende Wärmeverluste nach Möglichkeit verhindert. Zur Messung der jeweiligen Temperaturdifferenz zwischen dem Metallmantel und dem Calorimetergefäß wurde ein Thermoelement benutzt, dessen Ausschläge dauernd durch ein besonderes Spiegelgalvanometer von einem zweiten Beobachter verfolgt wurden. Durch Vorversuche wurde zunächst festgestellt, welche Temperaturdifferenz (bei einer bestimmten Höhe des äußeren Wasserstoffspiegels) zwischen Mantel und Meßgefäß herrschen mußte, um den Temperaturgang des letzteren auf Null zu bringen, da selbstverständlich nicht nur zwischen dem Mantel und dem Meßgefäß, sondern auch zwischen sonstigen Teilen der Apparatur und dem Meßgefäß ein gewisser Wärmeaustausch stattfand. Bei der eigentlichen dynamischen Meßreihe wurde dann jedesmal die Heizung des Mantels auf die entsprechenden Ausschläge des Spiegelgalvanometers eingestellt. Trotzdem die mittels dieses Verfahrens erreichte Genauigkeit geringer war als bei der normalen statischen Methode, reichten die Ergebnisse zur Beurteilung der Frage aus, ob prinzipiell die Molwärmen der untersuchten Proben von der Schnelligkeit der Erwärmung merklich abhängig waren oder nicht[1]).

b) Herstellung der Mischkristalle.

Zur Herstellung der Mischkristalle wurde dasselbe Methan benutzt, das EUCKEN und BERGER zur Messung des isothermen Drosseleffektes verwandt hatten[2]). Obwohl es bereits einen hohen Reinheitsgrad besaß, wurde es noch einer zweimaligen, etwa 1 Tag dauernden Destillation zwischen Bädern aus alter und frischer flüssiger Luft unter zeitweiligem Abpumpen unterworfen. Aus der Schärfe des Schmelzpunktes konnte auf die endgültige Reinheit geschlossen werden. Das Krypton war

---

[1]) Speziell bei Methanmischungen erschien das Vorhandensein einer derartigen Abhängigkeit von vornherein nicht ganz ausgeschlossen, da beim CH_4 wenigstens im Gaszustand drei verschiedene Modifikationen existieren, deren gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit im festen Zustand von vornherein unbekannt war.

[2]) EUCKEN, A. und BERGER, W., Z. techn. Physik **15** (1934) 269.

von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt und enthielt noch etwa 0·5% Xenon.

Die Mischung der Gase erfolgte in einem großen Glaskolben, der gleichzeitig zur Aufbewahrung diente, und in dem auch die Messung der bei Aufnahme der C_p-Kurven verwendeten Molzahl vorgenommen wurde. Dieser Vorratskolben, dessen Volumen ausgewogen war, war in einen Thermostaten eingebaut, der eine genügend genaue Temperaturmessung gestattete. Die zu mischenden Gase wurden nacheinander in den Kolben eingeleitet; aus den mittels eines geschlossenen Hg-Manometers gemessenen Drucken ergab sich dann die Zusammensetzung der Mischung auf etwa 0·05% genau.

Bei der Einkondensation der Mischung in das Calorimeter war darauf zu achten, daß im Verlauf derselben keine Änderung ihrer Zusammensetzung eintrat. Dies wurde in der Weise erreicht, daß die zu untersuchende Gasmischung zunächst möglichst rasch und vollständig in eine gekühlte Ausfriertasche A kondensiert und erst von hier aus unter erhöhtem Druck (gleichfalls möglichst rasch) in das Calorimetergefäß destilliert wurde. Der Sicherheit halber wurde in einem Falle der in dem schädlichen Volumen verbliebene nicht einkondensierbare Rest einer Molbestimmung nach Regnault unterworfen. Der so ermittelte Prozentgehalt wich nur wenig von dem bei Herstellung des Gemisches ermittelten ab.

Die ersten mit solchen Gemischen ausgeführten Messungen lieferten noch keine völlig reproduzierbaren C_p-Kurven, was wir auf noch unausgeglichene Inhomogenitäten der Mischkristalle zurückführten. Wir nahmen daher später in der Nähe des Schmelzintervalles eine Temperung vor, indem wir das Gas bereits am Vorabend der Messung in das Calorimeter brachten, über Nacht bei der Temperatur der flüssigen Luft hielten, am nächsten Morgen noch einmal 2 bis 3 Stunden lang dicht unter das Schmelzintervall erwärmten und erst dann rasch auf 20° abkühlten. Die nach der C_p-Messung aufgenommenen Erwärmungskurven über das Schmelzintervall hinweg zur Feststellung der Liquidus- und Soliduskurve zeigten dann bei genügend schwacher Heizdichte den für Mischkristalle normalen Verlauf[1]).

In einigen Fällen wurde aus den in Fußnote 1, S. 281 angegebenen Gründen auch noch eine Temperung von der Dauer einiger Stunden bei tiefer Temperatur (11° und 20°) vorgenommen.

Außer der Bestimmung des C_p-Verlaufes des reinen Kryptons und einer $Ar-Kr$-Mischung (40·5% Ar, 59·5% Kr) wurden Mischkristalle in folgenden sechs Zusammensetzungen hergestellt und vermessen:

3·70%	Krypton	96·30%	Methan
7·45%	„	92·55%	„
15·60%	„	84·40%	„
32·21%	„	67·79%	„
50·22%	„	49·78%	„
71·94%	„	28·06%	„

Die C_p-Werte des reinen Methans wurden früheren Arbeiten entnommen[2]).

[1]) Näheres über das Schmelzdiagramm in der S. 278, Fußnote 2 angegebenen Arbeit. [2]) Clusius und Perlick, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 313 sowie Perlick, Dissertation.

3. Unmittelbare Ergebnisse der Messungen.

Vorangestellt sei die Bemerkung, daß weder die Schnelligkeit der Erwärmung noch eine Temperung bei tiefer Temperatur die Ergebnisse der Messungen merklich beeinflußt hat. Als Belege mögen die Fig. 1 bzw. 2 dienen. Kurve I der ersteren bezieht sich auf die 72 %ige Kr-Mischung; in ihr sind die mittels der normalen (statischen) Methode erhaltenen Meßpunkte durch schwarze Kreise, die mittels des dynamischen Verfahrens erhaltenen durch Kreuze dargestellt. Zwar ist bei

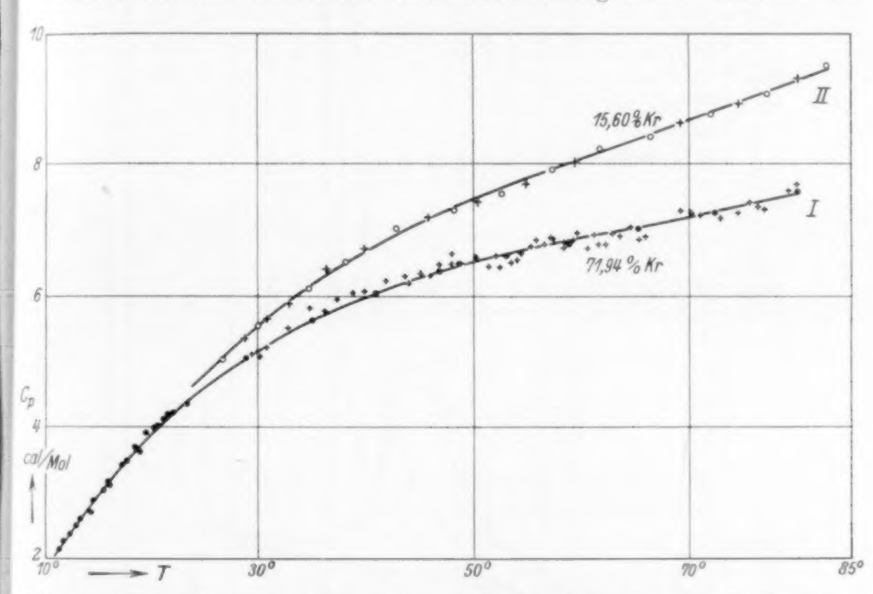


Fig. 1. *I* Statische (●) und dynamische (+) Meßreihe der 71·94 %igen Kr-Mischung. *II* Getemperte (o) und ungetemperte (+) Meßreihe der 15·60 %igen Kr-Mischung.

letzteren die Streuung nicht unerheblich größer, doch ist nirgends eine systematische Abweichung erkennbar. Kurve II der Fig. 1 ermöglicht ein Urteil, ob eine Temperung bei tiefer Temperatur die C_p-Messungen der 15 %igen Mischung beeinflußt (ungetemperte Werte: Kreuze, getemperte Werte: Kreise). Auch hier ist das Ergebnis offenbar negativ. Denselben negativen Befund liefern die durch ✦ (getempert) bzw. + (ungetempert) dargestellten C_p-Werte der 7·45 %igen Mischung in Fig. 2. Außerdem gibt Fig. 2 einen Überblick über die an sämtlichen untersuchten Mischungen erhaltenen Ergebnisse zwischen 10° und 25° (unter Einschluß der für reines CH_4 erhaltenen

Werte). Das Gesamtbild ist hier dem von PERLICK für CH_4-Ar-Mischung erhaltenen[1]) durchaus ähnlich: das auffallend spitze Maximum der Molwärme des reinen CH_4 bei 20·6° verschiebt sich bei zu-

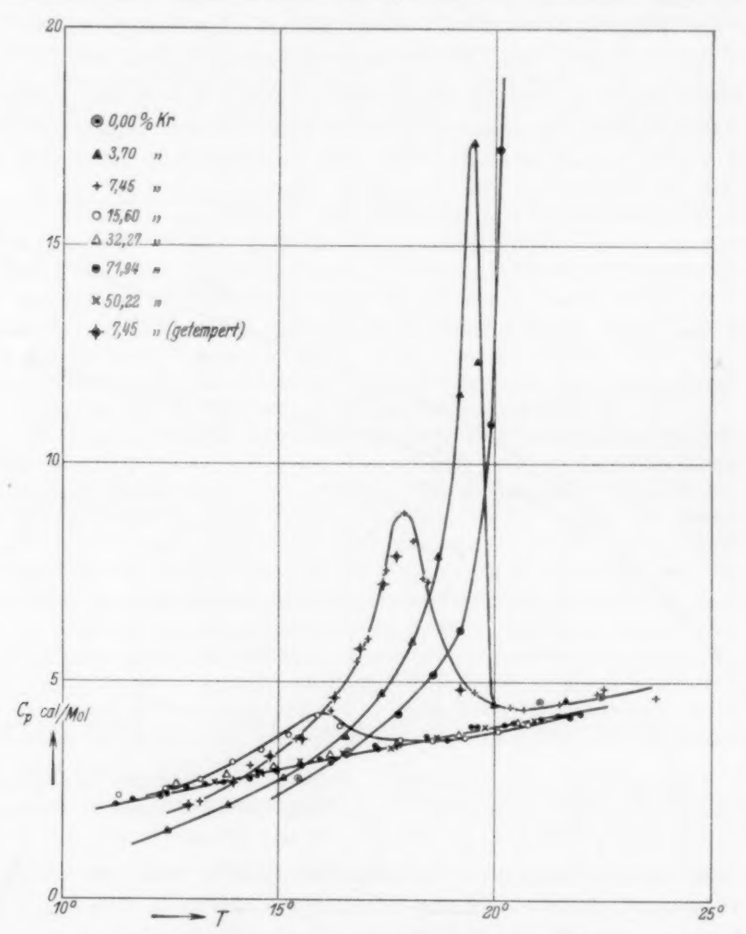


Fig. 2. Unmittelbare Meßergebnisse für C_p an $Kr-CH_4$-Mischungen im Umwandlungsgebiet.

nehmendem Kr-Gehalt nach tieferen Temperaturen und wird gleichzeitig stark abgeflacht. Bei der 32·2 %igen Mischung ist es bereits vollkommen verschwunden.

1) PERLICK, loc. cit. Vgl. auch EUCKEN, A., Physik. Z. **35** (1934) 958.

Tabelle 1. C_p-Werte (cal/Mol). Ausgeglichene Werte.

T (° abs.)	Ar (Clusius)	Kr (Veith)	Kr (Clusius)	CH_4 (Clusius und Perlick)	15·6 % Kr	32·21 % Kr	50·22 % Kr	71·94 % Kr	Ar/Kr-Werte
10	0·86	1·34	(1·41)	(0·88)	(2·25)	2·22	2·12	1·90	—
12·5	1·38	2·07	(2·22)	(1·50)	(2·55)	2·63	2·53	2·40	1·83
15	1·87	2·72	(2·87)	(2·47)	(3·60)	3·07	3·00	2·93	2·37
17·5	2·36	3·23	(3·22)	—	(3·70)	3·52	3·46	3·46	2·90
20	2·82	3·71	(3·68)	4·20 (extrapol.)	3·81	3·95	3·93	3·94	3·34
25	3·66	4·44	(4·43)	4·96	4·74	4·73	4·71	4·67	4·13
30	4·34	4·96	(5·01)	5·74	5·56	5·45	5·35	5·20	4·63
35	4·84	5·32	(5·38)	6·38	6·20	6·03	5·81	5·62	5·10
40	5·36	5·58	(5·66)	6·94	6·71	6·50	6·28	5·97	5·42
45	5·60	5·82	(5·84)	7·42	7·10	6·92	6·61	6·26	5·63
50	5·91	6·00	(6·03)	7·84	7·44	7·21	6·88	6·45	5·86
55	6·18	6·15	(6·17)	8·22	7·76	7·48	7·06	6·68	6·04
60	6·45	6·30	(6·29)	8·55	8·09	7·73	7·27	6·84	6·27
65	6·73	6·45	(6·44)	8·84	8·34	7·96	7·44	7·00	6·42
70	7·05	6·61	(6·58)	9·13	8·65	8·23	7·69	7·16	6·64
75	7·40	6·78	(6·70)	9·41	8·94	8·46	7·90	7·35	6·88
80	7·74	6·97	(6·86)	9·73	9·25	8·71	8·13	7·58	7·10
Bemerkungen	—	89 Punkte 4 Meßreihen	—	—	40 Punkte 2 Meßreihen	32 Punkte 2 Meßreihen	34 Punkte 2 Meßreihen	38 Punkte 3 Meßreihen	38 Punkte 2 Meßreihen

Für die im Gebiet höherer Temperaturen erhaltenen Ergebnisse begnügen wir uns mit der Mitteilung von ausgeglichenen Werten. In der entsprechenden Tabelle 1 sind außerdem die bei der oben erwähnten *Ar*—*Kr*-Mischung bestimmten C_p-Werte, sowie die von Clusius ermittelten C_p-Werte des reinen *Ar* und CH_4 aufgenommen. Beim Krypton sind in Klammern die von Clusius ermittelten Werte beigefügt. Die Übereinstimmung ist zwischen 17·5° und 70° befriedigend und liegt hier wohl noch im Bereich der Streufehler. Oberhalb 70° liegen unsere Ergebnisse merklich höher, unterhalb 15° merklich tiefer als die von Clusius ermittelten[1]).

4. Weitere Verarbeitung der Versuchsergebnisse.

a) Ermittlung der Rotationswärme C_R.

Um zu den Werten für die Temperaturkurve der Molwärme des reinen Methans innerhalb der Mischkristalle zu gelangen, bedurfte es, wie bereits erwähnt, zunächst einer Prüfung, ob und

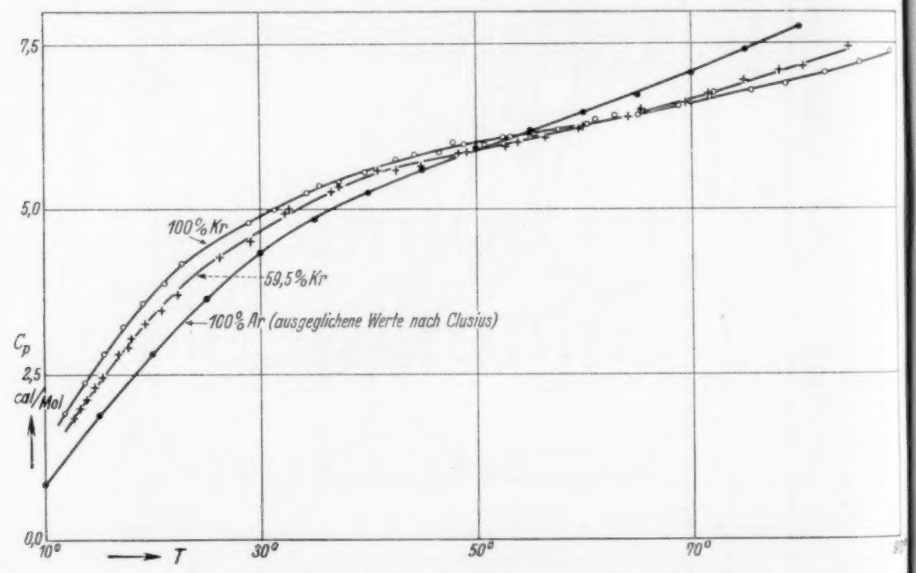


Fig. 3. C_p-Werte; 100% *Kr*; 59·5% *Kr*; 40·5% *Ar*; 100% *Ar*.

wie weit die Molwärmen der Komponenten additiv sind. Hierzu dienten vor allem die voranstehend mitgeteilten Messungsergebnisse an einer *Ar*—*Kr*-Mischung. Versucht man, deren Molwärmen additiv

[1]) Vgl. hierzu Fußnote 2, S. 280.

aus denen der Komponenten zu berechnen, so ergibt sich bei tiefen Temperaturen eine immerhin befriedigende Übereinstimmung, während bei höheren Temperaturen eine zunehmende Abweichung festzustellen ist (vgl. hierzu Tabelle 2 und Fig. 3). Zu einem ähnlichen Bild führt die gleiche Behandlung der C_p-Werte der 72 %igen $Kr-CH_4$-Mischung; freilich tritt hier dann unterhalb 30° eine entgegengesetzte Abweichung auf wie bei hohen Temperaturen.

Tabelle 2.

Prüfung einiger C_p-Werte von Mischungen auf ihre Additivität.

T	59·5% Kr C_p beob.	40·5% Ar C_p ber.	72% Kr C_p beob.	28% CH_4 C_p ber.
12·5	1·83	1·79	—	—
15·0	2·37	2·37	—	—
17·5	2·90	2·89	—	—
20·0	3·34	3·35	3·94	3·73
25·0	4·13	4·13	4·67	4·59
30·0	4·63	4·72	5·20	5·18
35·0	5·10	5·13	5·62	5·61
40·0	5·37	5·46	5·97	5·96
45·0	5·63	6·74	6·26	6·26
50·0	5·86	5·97	6·45	6·52
60·0	6·27	6·36	6·84	6·93
70·0	6·64	6·79	7·16	7·31
80·0	7·15	7·29	7·58	7·74

Wenn sich hiernach auch C_p bei hohen Temperaturen nicht streng additiv verhält, so liegt doch keinerlei Anlaß vor, das gleiche für C_v anzunehmen, da man sich hier bereits in der Nähe des Gültigkeitsgebietes des Dulong-Petitschen Gesetzes befindet, und da man ferner speziell beim CH_4 oberhalb 60° schwerlich noch irgendwelche Anomalien der Rotationswärme zu erwarten hat. Für die Annahme, daß die Differenz C_p-C_v für die Abweichung zwischen C_p (berechnet) und C_p (beobachtet) verantwortlich ist, spricht vor allem auch der Umstand, daß diese bei der Kr/Ar-Mischung mit abnehmender Temperatur (während also C_p-C_v immer kleiner wird) verschwindet.

Leider war es uns infolge des Fehlens der nötigen Unterlagen unmöglich, die Differenz C_p-C_v bei den Mischungen exakt zu berechnen und die Annahme einer strengen Additivität von C_v unmittelbar bei hohen Temperaturen zu prüfen. Wir waren daher auf folgendes indirekte Verfahren angewiesen:

Zunächst wurde C_p-C_v für reines Kr, CH_4 und Ar ermittelt. Dann wurden bei hohen Temperaturen (zwischen 60° und 80°) die

C_v-Werte der Mischungen additiv berechnet; dadurch wurden wir in die Lage versetzt, mittels der bekannten Formel:

$$C_p - C_v = A T C_p^2 \tag{1}$$

(durch Bestimmung der Konstanten A) C_v auch für das Gebiet tiefer Temperaturen festzulegen. Das Verfahren ist zweifellos nicht ganz willkürfrei, immerhin ist zu bedenken, daß auch bei C_p die Abweichung von der Additivität selbst bei hohen Temperaturen nicht sehr beträchtlich ist; vor allem ist aber zu betonen, daß nach den Messungen an der Argon—Krypton-Reihe die Additivität bei tiefen Temperaturen, wo die Differenz $C_p - C_v$ verhältnismäßig klein ist, sogar schon für C_p erfüllt ist; gerade unsere wichtigsten Schlußfolgerungen werden sich aber mit dem Gebiet unterhalb von etwa 30° befassen.

Was nun die Ermittlung von C_v für die reinen Stoffe CH_4, Ar und Kr anlangt, so versuchten wir sämtliche uns zugänglichen Daten der in Frage kommenden Koeffizienten $(\partial v/\partial T)_p$, $(\partial p/\partial T)_v$ und $(\partial v/\partial p)_T$ zu einer Auswertung des exakt gültigen Ausdruckes

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = V_0 \frac{T\alpha^2}{\chi} \tag{2}$$

zu verwenden.

Unter Berücksichtigung der für diese Zwecke sicherlich ausreichend gültigen von Grüneisen herrührenden Beziehung

$$\alpha = \mathfrak{a} \cdot C_p \quad (\mathfrak{a} = \mathrm{const}) \tag{3}$$

erhält man für die Konstante A der Gleichung (1)

$$A = 2{\cdot}39 \cdot 10^{-8}\, V_0 \mathfrak{a}^2/\chi \tag{4}$$

oder auch

$$A = 2{\cdot}39 \cdot 10^{-8}\, V_0 \mathfrak{a} \frac{(\partial p/\partial T)}{C_p}. \tag{5}$$

Die Größen der letzten Gleichung sind experimentell unmittelbar zugänglich. Außerdem hat diese den Vorzug, daß sie die Größe $\mathfrak{a}$, die durch den stets mit relativ größerer Ungenauigkeit behafteten Ausdehnungskoeffizienten gegeben ist, nicht im Quadrat enthält.

Zur Ermittlung der Ausdehnungskoeffizienten beschränken wir uns auf die röntgenometrischen Daten, die uns vertrauenswürdiger erscheinen, als die nach anderen Methoden ermittelten. Die Gitterkonstanten bei zwei Temperaturen T_1 und T_2 lieferten zunächst den mittleren Ausdehnungskoeffizienten, der dann, der mittleren spezifischen Wärme zwischen T_1 und T_2 proportional gesetzt, den Proportionalfaktor $\mathfrak{a}$ ergab:

$$\bar{\alpha}_{T_1}^{T_2} = \mathfrak{a}\, \bar{C}_{p\,T_1}^{\,T_2}.$$

Auf diese Weise wurden folgende Werte gefunden:

$$CH_4\,^{1)} \qquad a = 0{\cdot}00071 \qquad \mathfrak{a} = 0{\cdot}000097$$
$$V_0 = 30{\cdot}4\,^{2)}$$

$$Kr\,^{3)} \qquad a_{86} = 0{\cdot}00072 \qquad \mathfrak{a} = 0{\cdot}00010$$
$$a^{89}_{20{\cdot}4} = 0{\cdot}00068 \qquad \mathfrak{a} = 0{\cdot}000113$$
$$\text{Mittel: } \mathfrak{a} = 0{\cdot}000106$$
$$V_0 = 26{\cdot}8$$

$$Ar\,^{4)} \qquad a^{83{\cdot}7}_{40{\cdot}2} = 0{\cdot}00082 \qquad \mathfrak{a} = 0{\cdot}000127$$
$$a^{83{\cdot}7}_{21} = 0{\cdot}00099 \qquad \mathfrak{a} = 0{\cdot}000174$$
$$\text{Mittel: } \mathfrak{a} = 0{\cdot}000146$$
$$V_0 = 24{\cdot}2$$

Die $\partial p/\partial T$-Werte für Argon und Methan sind einer Arbeit von SIMON und KIPPERT[5]) entnommen:

$$CH_4: \quad 79^\circ \quad \partial p/\partial T = 28 \text{ Atm./Grad} = 2{\cdot}75 \cdot 10^7 \text{ abs. Einh.}$$
$$Ar: \quad 78^\circ \quad \partial p/\partial T = 38 \text{ Atm./Grad} = 3{\cdot}75 \cdot 10^7 \text{ abs. Einh.}$$

Aus diesen Daten ergibt sich endlich nach Gleichung (2)

$$\text{für } CH_4: \quad A = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$$
$$\text{für } Ar: \quad A = 4{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$$

Leider liegen für Krypton keine $\partial p/\partial T$-Messungen vor, so daß in diesem Falle A nach Formel (4) ausgewertet werden mußte, indem das experimentell unzugänglichere χ mit Hilfe der MADELUNGschen Beziehung

$$\chi_{Kr} = \left(\frac{K^2}{M^{2/3}\,\varrho^{1/3}\,\Theta^2}\right)_{Kr}$$

berechnet wurde. Damit geht (4) über in

$$A_{Kr} = \frac{1}{K}\,(V_0\,\mathfrak{a}^2\,M^{2/3}\,\varrho^{1/3}\,\Theta^2)_{Kr}.$$

Θ_{Kr} ergibt sich am sichersten aus unseren tiefsten C_p-Werten, bei denen die Differenz $C_p - C_v$ zu vernachlässigen ist. Für den Faktor K wurde die Annahme gemacht, daß er dem des Argons gleichzusetzen sei. Aus der sich unmittelbar ergebenden Beziehung

$$\chi_{Ar} = \left(\frac{\mathfrak{a}\,C_p}{\partial p/\partial T}\right)_{Ar} = \left(\frac{K^2}{M^{2/3}\,\varrho^{1/3}\,\Theta^2}\right)_{Ar}$$

folgt dann[6])

$$K = 1{\cdot}57 \cdot 10^3.$$

Damit ergibt sich nach Obigem:

$$A_{Kr} = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}.$$

---

[1]) Berechnet aus den bei MOOY (Proc. Acad. Amsterdam **34** (1931) 550) angegebenen Linienabständen einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme. [2]) Nach RUHEMANN, B. und SIMON, FR., Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 389. [3]) Nach KEESOM und MOOY, Proc. Acad. Amsterdam **33** (1930) 447. [4]) Nach SIMON und v. SIMSON, Z. Physik **25** (1924) 160. [5]) SIMON und KIPPERT, Z. physik. Chem. **135** (1928) 114. [6]) Für χ_{Ar} erhalten wir den Wert $29{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$, während CLUSIUS (loc. cit.) $20 \cdot 10^{-12}$ berechnete, was offenbar darauf beruht, daß er einen zu kleinen K-Faktor verwandte.

Berechnet man nun in der oben angegebenen Weise die A-Werte für die CH_4-Mischungen, so gelangt man zu den auf Fig. 4 graphisch dargestellten Werten. Es ergibt sich also, wie dies von vornherein erwartet werden mußte, daß A sich nicht linear von reinem Methan zu reinem Krypton ändert, daß vielmehr die Kurve nach unten durchhängt, was soviel bedeutet, daß die Substanz mit dem größeren Molvolumen (CH_4) in den Mischkristallen einen stärkeren Einfluß auf die thermische Ausdehnung ausübt als die mit dem kleineren Atomvolumen (Kr). Bei der $Ar-Kr$-Mischung liegen die Verhältnisse ebenso; der sich ergebende A-Wert der 59·5%igen Mischung beträgt etwa $A = 3{\cdot}48$, wie nachstehende Tabelle zeigt.

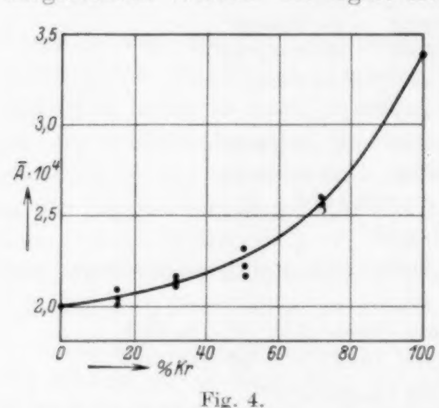


Fig. 4.
Faktor A der $Kr-CH_4$-Mischungen.

Tabelle 3. Faktor A der Mischung: 59·5% Kr/40·5% Ar.

T	C_p beob.	C_v ber.	A ber.
40	5·42	5·01	3·50
50	5·86	5·25	3·54
60	6·27	5·46	3·44
70	6·64	5·58	3·45
80	7·10	5·69	3·48

Er liegt also dem A-Wert des Kryptons noch recht nahe (bei linearer Veränderlichkeit hätte man den erheblich höheren Wert $A = 3{\cdot}89 \cdot 10^{-3}$ zu erwarten). Übrigens geht aus der Tabelle deutlich hervor, daß die verwandte Formel (1) die Temperaturabhängigkeit der Differenz $C_p - C_v$ tatsächlich durchaus befriedigend wiedergibt.

Mit den nunmehr für sämtliche Versuchssubstanzen festgelegten A-Werten (für die CH_4-Kr-Mischungen wurden die ausgeglichenen, auf der ausgezogenen Kurve liegenden Werte benutzt) erhält man für C_v die Werte der Tabelle 4.

Zu den Molwärmen des Methans in den Mischungen gelangt man nun unmittelbar (Tabelle 5), indem man von den Werten der voranstehenden Tabelle die von dem Krypton herrührenden An-

Tabelle 4. C_p-Werte (cal/Mol).

T (° abs.)	Ar	Kr (VEITH)	CH_4	15·6 % Kr	32·21 % Kr	50·22 % Kr	71·94 % Kr	Ar/Kr (59·5 % Kr)
10	0·857	1·33	(0·878)	2·24	2·21	2·11	1·89	—
12·5	1·37	2·05	—	2·53	2·61	2·51	2·38	1·82
15	1·85	2·68	(2·46)	3·56	3·04	2·97	2·90	2·34
17·5	2·32	3·17	—	3·65	3·47	3·41	3·41	2·85
20	2·79	3·62	4·13 (extrapol.)	3·75	3·88	3·86	3·86	3·26
25	3·52	4·28	4·84	4·62	4·61	4·59	4·48	3·98
30	4·09	4·71	5·54	5·37	5·26	5·18	4·99	4·40
35	4·49	4·99	6·11	5·93	5·76	5·55	5·34	4·78
40	4·81	5·16	6·56	6·34	6·13	5·93	5·60	5·01
45	5·01	5·31	6·92	6·64	6·42	6·17	5·81	5·13
50	5·19	5·39	7·22	6·88	6·65	6·35	5·92	5·36
55	5·29	5·45	7·48	7·08	6·82	6·46	6·05	5·34
60	5·40	5·50	7·67	7·30	6·95	6·57	6·12	5·45
65	5·49	5·54	7·83	7·42	7·07	6·64	6·18	5·48
70	5·59	5·58	7·96	7·58	7·20	6·77	6·24	5·57
75	5·68	5·62	8·08	7·72	7·30	6·86	6·31	5·64
80	5·75	5·66	8·21	7·85	7·39	6·93	6·40	5·69

Tabelle 5. Molwärme des Methans im Mischkristall (C_M) und Rotationswärmen (C_R).

T	Reines Methan				15·6 % Kr		32·21 % Kr		50·22 % Kr		71·94 % Kr	
	C_v	Θ (ausgegl.)	C_S	C_R	C_M	C_R	C_M	C_R	C_M	C_R	C_M	C_R
12·5	1·50	140	0·32	1·14	(2·61)	2·29	2·81	2·49	2·93	2·61	3·08	2·76
15	2·46	140	0·55	1·91	(3·74)	(3·19)	3·21	2·66	3·25	2·70	3·44	2·89
17·5	—	140	0·82	—	(3·75)	(2·93)	3·61	2·79	3·65	2·83	3·97	3·15
20	(4·13)	140	1·14	(2·99)	(3·78)	(2·64)	4·01	2·87	4·08	2·94	4·49	3·35
22·5	—	140	1·47	—	(4·28)	(2·81)	4·33	2·86	4·45	2·98	4·90	3·43
25	4·84	138	1·87	2·97	4·68	2·81	4·77	2·90	4·90	3·03	5·17	3·30
30	5·54	137	2·53	3·01	5·50	2·97	5·52	2·99	5·61	3·08	5·70	3·17
40	6·56	136	3·55	3·01	6·56	3·01	6·59	3·04	6·64	3·09	6·73	3·18
50	7·22	135·3	4·24	2·98	7·16	2·92	7·25	3·01	7·30	3·06	7·26	3·02
60	7·67	134·7	4·69	2·98	7·63	2·94	7·65	2·96	7·65	2·96	7·66	2·97
70	7·96	134	4·99	2·97	7·96	2·97	7·96	2·97	7·95	2·96	7·95	2·96
80	8·21	133	5·21	3·00	8·25	3·04	8·21	3·00	8·21	3·00	8·26	3·05

teile abzieht und den für CH_4 verbleibenden Rest auf 1 Mol umrechnet (vgl. die in Tabelle 5 mit C_M überschriebenen Spalten).

Auch wenn man von der (bei den *Kr*-reicheren Mischungen) vollständig verschwindenden Umwandlungsanomalie absieht, lassen diese bereits deutliche Unterschiede der Molwärmen des Methans in den verschiedenen Mischungen erkennen; offenbar können diese nicht oder nur in ganz unerheblichem Maße von den Schwingungsfreiheitsgraden des Methans herrühren, sind also einer Veränderlichkeit der Rotationswärme zuzuschreiben.

Um etwas Bestimmteres über die eigentliche Rotationswärme C_R aussagen zu können, muß zunächst von C_M noch der von den Gitterschwingungen herrührende Anteil (C_s) in Abzug gebracht werden. Eine Absolutberechnung von C_s ist zwar nicht exakt durchführbar; immerhin lassen sich angenäherte Werte mittels der DEBYEschen Formel erreichen, wenn man die erforderliche charakteristische Temperatur Θ, wie folgt, ermittelt:

Die LINDEMANNsche Schmelzpunktformel:

$$\Theta = K' \sqrt{T_s / M V^{2/3}}$$

liefert mit einem für ähnliche Gase[1]) geltenden Faktor $K' = 180$ den Wert

$$\Theta = 180 \cdot 0{\cdot}762 = 137.$$

Auch die der LINDEMANNschen verwandte GRÜNEISENsche Formel[2])

$$\Theta = K'' \sqrt{\frac{1}{M V^{2/3}} \left(\frac{C_v}{\alpha}\right)} = K'' \sqrt{\frac{1}{M V^{2/3}}\, \mathfrak{a}}$$

$$\mathfrak{a} = \alpha / C_v$$

kann herangezogen werden, indem der Faktor K'' aus den Θ-Werten von *Ar* und *Kr* bestimmt wird. Auf diese Weise ergibt sich zunächst mit den obigen Werten

$$K''_{Kr} = \frac{65}{3{\cdot}34 \cdot \sqrt{1{\cdot}13}} = 18{\cdot}3$$

$$K''_{Ar} = \frac{79}{3{\cdot}46 \cdot \sqrt{1{\cdot}72}} = 17{\cdot}4 .$$

Wenn wir demnach mit $K''_{CH_4} = 17{\cdot}8$ weiterrechnen, so folgt jetzt

$$\Theta_M = 17{\cdot}8 \cdot 3{\cdot}2 \sqrt{6{\cdot}43} = 145.$$

Es ergibt sich somit ein mittlerer Θ-Wert von 140°. Rechnet man mit diesem C_s aus, und bildet man C_R $(= C_M - C_s)$, so gelangt man für C_R zu Werten, die oberhalb 20° zwischen 3·08 und 3·10 cal/Grad, also recht

[1]) Vgl. EUCKEN und KARWAT, Z. physik. Chem. **112** (1924) 461. [2]) Vgl. Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VIII/1, S. 249.

nahe bei dem für einen freien klassischen Rotator zu erwartenden Wert liegen. Damit erhält die Aussage, daß die Molekeln des festen (reinen) Methans oberhalb 20·6° im Kristallgitter tatsächlich frei rotieren, eine weitere recht wertvolle Stütze.

Im Hinblick auf die der voranstehend angegebenen Berechnung von C_s anhaftenden Unsicherheiten, die sicher auf mindestens 0·1 bis 0·2 cal einzuschätzen sind, nahmen wir nunmehr an, daß dem reinen Methan oberhalb 25° durchweg eine Rotationswärme von $C_R = 3/2\, R = 2·98$ cal zukommt[1]). Auf diese Weise ist man in der Lage, für das Gebiet höherer Temperaturen C_s anzugeben und Θ zu berechnen. Letztere Werte, die in der letzten Spalte der folgenden Tabelle 6 zusammengestellt sind, zeigen dann einen schwachen Anstieg von höherer zu tieferer Temperatur; unterhalb 25° wird man hiernach mit dem oben angegebenen Wert $\Theta = 140$ rechnen können.

Tabelle 6. C_s und Θ für reines CH_4.

T	$C_s = C_v - 3/2\, R$	Θ
20	1·14 (extrapol.)	140·0
25	1·86	138·0
30	2·56	136·5
35	3·13	135·0
40	3·58	135·0
45	3·94	135·0
50	4·24	135·0
55	4·50	135·0
60	4·69	135·0
65	4·85	135·0
70	4·98	134·5
75	5·10	133·5
80	5·23	131

Die endgültige Berechnung von C_s erfolgte dann schließlich mit dem in der dritten Spalte der Tabelle 5 angegebenen ausgeglichenen Θ-Werten.

Nunmehr lassen sich auch (durch Verwendung der gleichen C_s-Werte) die C_R-Werte des Methans in den $CH_4 - Kr$-Mischungen angeben (Tabelle 5). Diese sind noch einmal auf Fig. 5 graphisch zur Darstellung gebracht, wobei die ausgezogenen Kurven den wahrscheinlichen Temperaturverlauf anzeigen.

[1]) Freilich ließe sich vielleicht auch ein etwas höherer Wert, wie er oben gefunden wurde, theoretisch rechtfertigen (vgl. hierzu S. 297 f.).

b) Schlußfolgerungen.

Aus der Tatsache, daß der allgemeine Charakter der für reines Methan gefundenen Kurve sich bei *Kr*-Zusätzen stark ändert, indem bereits bei einer etwa 30%igen Mischung der von einer scheinbaren Umwandlung herrührende Buckel der Molwärme vollkommen verschwunden ist, wird man zunächst den Schluß ziehen, daß sich die Methanmolekeln bei höher konzentrierten Mischungen entsprechend der oben (S. 278) ausgesprochenen Vermutung annähernd wie normale

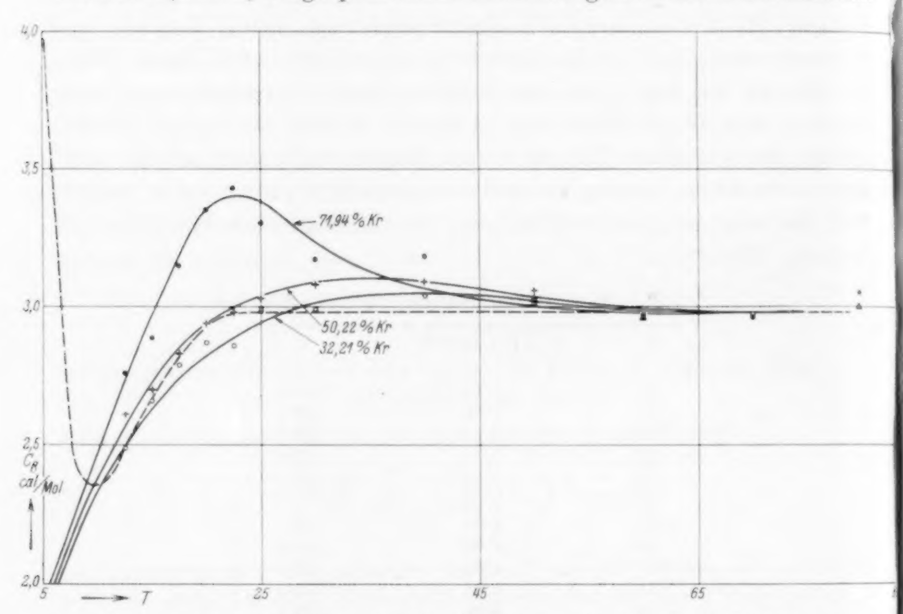


Fig. 5. Rotationswärmen C_R des Methans in den Kr—CH_4-Mischungen. ---- Interkombinationskurve des freien Methans.

gehemmte Rotatoren verhalten, deren Hemmung dauernd konstant bleibt. Vermehrt man den *Kr*-Zusatz, so nimmt die Hemmung offenbar ab, worauf (abgesehen von dem Verschwinden der Umwandlungsanomalie) die Zunahme der C_M- bzw. C_R-Werte unterhalb 15° bei steigendem *Kr*-Gehalt hinweist. (Dies ist sowohl bei dem weniger als auch bei dem stärker verdünnten Methan der Fall (vgl. Fig. 2 und 5).)

Man kann nun versuchen, bei tiefen Temperaturen für reines CH_4 wie auch für das CH_4 in den *Kr*-Mischungen, den Hemmungsgrad, d. h. die Höhe der Potentialschwelle zwischen zwei

stabilen Lagen, zu berechnen[1]), indem man annimmt, daß sich in diesem Gebiet der gesamte Rotator wie ein Oszillator verhält. In der Tat läßt sich C_R für reines CH_4 und die an Kr armen Mischungen unterhalb etwa 15° befriedigend durch eine PLANCK-EINSTEINsche Funktion darstellen. Zur Berechnung der Hemmung (E_0) aus der Eigenfrequenz ν_0 bzw. des Θ_0-Wertes wäre dann die (unter Annahme einer sinusförmigen Potentialmulde gültige) Formel:

$$\nu_0 = \frac{n}{2\pi}\sqrt{\frac{E_0}{J}} \quad \text{bzw.} \quad \Theta_0 = 6{\cdot}3\, n \sqrt{\frac{E_0\,(\mathrm{cal})}{J \cdot 10^{40}}}$$

zu verwenden, in welcher J das Trägheitsmoment, n die Zahl der Wiederholungen der Potentialmulde bei einer vollständigen Umdrehung der Molekel bedeutet. PAULING setzt nun ohne weiteres für Methan wie auch für zweiatomige Molekeln $n = 2$ und gelangt damit zu $E_0 \approx 90$ cal.

Tatsächlich ist aber n beim CH_4 sicher erheblich größer; mit einiger Wahrscheinlichkeit wird man $n = 6$ anzunehmen haben[2]). Dann wird aber E_0 von der Größenordnung 10 cal (pro Mol), also bereits erheblich kleiner als die Nullpunktsenergie der angenommenen Schwingung, welche bei reinem CH_4 etwa 60 cal beträgt. Bei dieser Sachlage kann selbstverständlich von einer Wiedergabe der Rotationsbewegung des CH_4 durch annähernd harmonische Schwingungen selbst bei den tiefsten Temperaturen nicht mehr die Rede sein; d. h. die Anwendung sowohl der PLANCK-EINSTEINschen Funktion für C_R, wie auch der obigen Formel für Θ_0 und E_0 ist völlig unstatthaft.

Obwohl es wenig wahrscheinlich ist, daß sich das Methan in sehr verdünnten Edelgasmischkristallen wie ein annähernd freier Rotator verhält, ist es trotzdem nicht ohne Interesse, die Frage kurz zu diskutieren, welche Eigenschaften dieser Rotator haben würde, wenn man sich die Hemmung entfernt denkt. Unter allen Umständen muß die für einen freien Rotator gültige Kurve bei tieferen Temperaturen abfallen, als ein gehemmter Rotator[3]). Merkwürdigerweise liegt nun das Maximum der Rotations-

[1]) Vgl. hierzu PAULING, L., loc. cit. [2]) Die Schwierigkeit für eine bestimmte Aussage über n beruht darin, daß die für einen eindimensionalen Rotator gültigen, sehr einfachen Betrachtungen, betr. der Wiederholungen der Potentialmulde, sich nicht ohne weiteres auf einen räumlichen Rotator übertragen lassen, da dessen Aufpunkt eine recht komplizierte räumliche Lissajoufigur beschreibt. [3]) Vgl. hierzu insbesondere TELLER und WEIGERT, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1933**, 218.

wärme des reinen gasförmigen Methans[1]), nach dessen Erreichen ein steiler Abfall beginnt, bei 32°, während die erheblich tiefere Lage des Umwandlungspunktes, sowie die von uns für das in Kr-Mischungen befindliche CH_4 erhaltene Kurve auf einen viel späteren Abfall der entsprechenden Kurve des reinen Rotators hinweist. Offenbar kann es sich hierbei nur um die sogenannte „Interkombinationskurve" des Methans handeln, also um denjenigen Verlauf der Molwärme, der sich einstellt, wenn sämtliche Übergangsverbote der drei verschiedenen CH_4-Modifikationen aufgehoben sind. Wir haben diese für den Gaszustand gültige Interkombinationskurve, für die anscheinend in der Literatur noch keine Angaben vorliegen, berechnet; die Ergebnisse sind graphisch auf Fig. 5 als punktierte Kurve wiedergegeben, während Tabelle 7 einige numerische Angaben enthält.

Tabelle 7. Interkombinationskurve des freien CH_4.

T	C_R/R	T	C_R/R
1·97	0·727	7·28	1·358
2·60	1·68	9·71	1·178
3·64	2·85	11·38	1·220
4·28	2·71	13·24	1·290
4·74	2·41	15·18	1·353
5·82	1·808	20·80	1·488

Das Maximum der Kurve liegt in der Tat noch erheblich unter dem Abfallgebiet unserer bei den $Kr-CH_4$-Mischungen erhaltenen Kurven, andererseits paßt das stark ausgeprägte Maximum schlecht zu unseren Kurven, wenn man diese durch normale gehemmte Rotatoren bedingt ansieht, bei denen eigentlich noch eine Erhöhung des Maximums zu erwarten wäre, während es in Wirklichkeit ziemlich schwach ausgeprägt ist[2]).

Zur endgültigen Aufklärung wird sich eine exakte und vollständige Durchführung des gehemmten dreidimensionalen Rotators unter Berücksichtigung der quantenhaften Energieverteilung trotz der damit verbundenen sehr erheblichen Schwierigkeiten nicht umgehen lassen. Immerhin ist es vielleicht nicht überflüssig, noch auf folgenden Punkt hinzuweisen:

[1]) Vgl. MacDougall, Physic. Rev. **38** (1931) 2296; ferner Renner, R., Physik. Z. **35** (1934) 811. [2]) Der Befund, daß die Maxima der stärker verdünnten CH_4-Mischungen mit wachsender Hemmung nicht zunehmen, sondern kleiner werden, befindet sich mit sonstigen Ergebnissen für gehemmte Rotatoren (vgl. Teller und Weigert, loc. cit.) gleichfalls nicht im Einklang.

Berechnet man die gesamte Energiedifferenz der Rotation (U_{rot}) zwischen $T = 0$ und $T = 30°$, so erhält man für freies Methan (Interkombinationskurve) 84·7 cal, für reines festes Methan 70·0 cal, für CH_4 in der 32 und 50%igen Kr-Mischung gleichfalls etwa 70, in der 72%igen Mischung etwa 76 cal[1]). Diese Feststellung ist insofern überraschend, als man zunächst bei einem freien Rotator einen kleineren Energiebedarf (zur Erreichung einer bestimmten Temperatur) erwarten sollte, als bei einem gehemmten Rotator, welcher ja Anteile von potentieller Energie in sich enthält. Setzt man daher für den freien Rotator $U_{rot} = 0$ für $T = 0$, so muß wegen der Potentialmulde die Energie des gehemmten Rotators tiefer liegen, also negativ sein. Aus obigem Befund geht aber dann hervor, daß die (negative) potentielle Energie des im Kristall rotierenden Methans (gegenüber dem entsprechenden freien Rotator) mit steigender Temperatur nicht kleiner, sondern größer wird. Es scheint uns, daß diese Schlußfolgerung zwingend ist, d. h. man hat sich vorzustellen, daß die Methanmolekel bei niedrigen Temperaturen im Durchschnitt weniger tief in den Potentialmulden liegt, als bei hohen Temperaturen.

Obgleich, wie erwähnt, die Verhältnisse gerade beim Methan recht kompliziert sind, gelingt es, wie es scheint, doch verhältnismäßig leicht, dieses Ergebnis wenigstens qualitativ zu verstehen, wenn man an Stelle des Methans einfache Dipolmolekeln betrachtet (etwa HCl). Im Ruhezustand (bei sehr tiefer Temperatur) werden diese sich wie folgt anordnen:

(− +) (− +) (− +)

(− +) (− +) (− +)

(− +) (− +) (− +)

Läßt man nun zunächst nur eine (z. B. die mittlere) Molekel rotieren, so muß sie hierbei eine ziemlich beträchtliche Potentialschwelle überwinden. Nimmt man aber an, daß sämtliche Molekeln rotieren, und zwar im Extremfalle völlig gleichmäßig synchron, so überzeugt man sich leicht, daß praktisch überhaupt keine Potential-

[1]) Die Absolutbeträge der U_{rot}-Werte sind auf einige cal unsicher, da die Messungen nicht bis zu genügend tiefen Temperaturen hinabreichen, doch dürfte ihre Differenz annähernd richtig sein.

schwelle mehr zu überwinden ist, indem die Molekeln sich dann so bewegen, daß sie dauernd im Potentialminimum bleiben. Es ergibt sich auf diese Weise in der Tat, daß die Molekeln infolge der anfangs vorhandenen (beim CH_4 sicher recht beträchtlichen) Nullpunktsenergie allmählich tiefer in die Potentialmulde geraten, wenn man die Temperatur so weit steigert, daß sämtliche Molekeln rotieren können. Freilich soll nicht in Abrede gestellt werden, daß die Auffassung von einer synchronen Rotationsbewegung zweifellos noch große Härten enthält und einer erheblichen Modifikation oder Ergänzung bedarf, um den tatsächlichen Verhältnissen so weit zu entsprechen, daß sie als Grundlage einer quantitativen Berechnung benutzt werden kann. Eine Möglichkeit hierzu dürfte darin bestehen, daß man nicht den einzelnen Molekeln selbständige (Rotations-) Freiheitsgrade zuschreibt, sondern infolge der Koppelung der einzelnen Rotatoren das Auftreten von Torsionswellen annimmt, die sich durch den ganzen Festkörper fortpflanzen und ihrerseits die Rolle einzelner Freiheitsgrade übernehmen. Immerhin dürfte die geschilderte Auffassung auch in ihrer primitivsten Gestalt bereits zu einem besseren Verständnis des Zustandekommens der Anomalie des CH_4 bei 20·6° sowie der sonstigen „Rotationsumwandlungen" beitragen. Solange (bei einigermaßen tiefen Temperaturen) die Energie nur ausreicht für eine Rotationsbewegung bzw. Torsionsschwingung einzelner Molekeln, verhalten sich die Molekeln in der Tat im Prinzip wie gehemmte Rotatoren und verfügen daher auch über einen gewissen Betrag an potentieller Energie. Von einem gewissen Punkt an, sobald eine größere Zahl von Molekeln sich zu bewegen beginnt, bildet sich aber die oben geschilderte gekoppelte Rotationsbewegung aus, wobei nun die vorhandene potentielle Energie großenteils in Rotationsenergie verwandelt wird. Es ist einleuchtend, daß dieses Umspringen von einer in eine andere Energieform sich innerhalb eines relativ engen Temperaturintervalls abspielen kann, wenn die einzelnen Molekeln in starker Wechselwirkung untereinander stehen. Unterbindet man die gegenseitigen Wechselwirkungen der CH_4-Molekeln vollständig, indem man Edelgasatome zwischen sie lagert, so müssen sie sich wie normale gehemmte Rotatoren verhalten, d. h. es wäre zu erwarten, daß in diesem Falle die potentielle Energie (bezogen auf den freien Rotator) mit steigender Temperatur zunimmt, daß also beim CH_4 U_{rot} zwischen $T = 0$ und $T = 30°$ etwas größer wird als 84·7 cal, doch braucht es sich nur um einen relativ geringen

Betrag zu handeln, da ja höchstwahrscheinlich bei einer in Kr eingebetteten CH_4-Molekel die Potentialmulden flacher sind, als bei einer Molekel, die von anderen CH_4-Molekeln rings umgeben ist. Offenbar waren unsere Mischungen in bezug auf CH_4 noch nicht verdünnt genug, um diesen Punkt zu erreichen, immerhin ist die Zunahme des U_{rot}-Wertes bei der 28%igen Mischung schon deutlich erkennbar. Bei den an Edelgas noch relativ armen Mischungen, bei denen U_{rot} sich in der Gegend des für reines Methan gefundenen Wertes hält, hat man offenbar anzunehmen, daß die CH_4-Molekeln zwar schließlich auch in eine Art synchronen Bewegungszustand gelangen, bei welchem sie bei hoher Temperatur durchschnittlich tiefer in den Potentialmulden liegen, als bei hoher, doch ist der Übergang hier viel weniger sprunghaft, als beim reinen CH_4, da hier die Wechselwirkung zwischen den benachbarten CH_4-Molekeln bereits stark geschwächt ist. Mit dieser Auffassung dürften auch die von uns bei der 32 und 50%igen Mischung gefundenen Temperaturkurven der C_R-Werte, die sich durch das Fehlen eines Maximums auszeichnen, eher vereinbar sein, als mit der Annahme, die CH_4-Molekeln seien auch in diesen Fällen als normale gehemmte Rotatoren anzusehen.

Die durch Chlor sensibilisierte photochemische Phosgenbildung aus Chloroform, Chlor und Sauerstoff und ihre Hemmung durch Alkohole und Ammoniak.

Von

H.-J. Schumacher und **D. Sundhoff.**

(Eingegangen am 5. 10. 36.)

Die sensibilisierte Phosgenbildung aus Chlor, Chloroform und Sauerstoff im Licht verläuft nach dem Gesetz $\frac{d[COCl_2]}{dt} = k \cdot J_{\text{abs}} \cdot [CHCl_3]^{1/2}$. Die Phosgenbildung läßt sich durch zugesetzten Äthyl- und Methylalkohol und durch Ammoniak praktisch völlig unterdrücken. Die Hemmung beruht darauf, daß die Cl-Atome von diesen Stoffen weggefangen werden. Letztere werden hierbei chloriert bzw. sie gehen Zersetzungsreaktionen ein. Die durchchlorierten Stoffe hemmen die Phosgenbildung nicht mehr.

Einleitung.

Die Reaktion zwischen Chloroform, Chlor und Sauerstoff im Licht war von Schumacher und Wolff[1]) eingehend untersucht worden, mit dem Resultat, daß das Chloroform im Gegensatz zum sauerstofffreien System, in dem es zu Tetrachlorkohlenstoff[2]) umgesetzt wird, nunmehr praktisch quantitativ zu Phosgen oxydiert wird. Die Reaktion ist eine Kettenreaktion von mehreren 100 Gliedern (bezogen auf die in der Arbeit angegebenen Versuchsbedingungen), die nach dem Geschwindigkeitsgesetz $\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[CHCl_3]^{1/2} \cdot J_{\text{abs}}$ verläuft. Das genaue Reaktionsschema ließ sich jedoch, ähnlich wie bei den meisten der bisher bekannten sensibilisierten Oxydationen nicht genau festlegen. Fest stand jedoch, daß als Kettenträger wiederum Cl-Atome und CCl_3-Radikale auftreten.

Zweck der vorliegenden Untersuchung war es, festzustellen, ob diese Phosgenbildung, die ja in der Praxis oft recht störend wirkt,

[1]) Schumacher, H. J. und Wolff, K., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 161.
[2]) Schumacher, H. J. und Wolff, K., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 453.

unterdrückt werden kann, und falls dies geschehen war, etwas über den Mechanismus dieser Hemmung auszusagen.

Die verwendete Apparatur war der in den früheren Arbeiten beschriebenen ganz analog gebaut. Es wurde also „fettfrei" gearbeitet, zur Druckmessung ein Quarzmanometer verwendet und mit der ausgefilterten Linie 436 mμ einer Quecksilberlampe belichtet. Die Temperatur des Wasserthermostaten betrug 60° bis 70° C. In der Glasleitung, die vom Reaktionsgefäß zur Pumpe führte, war noch eine Falle angebracht, in der die Gase des Reaktionsgefäßes ausgefroren werden konnten. Zur Analyse wurde diese Falle abgeschmolzen.

Von den verwendeten Gasen waren Chlor, Chloroform und Sauerstoff wie früher angegeben gewonnen und gereinigt worden. Die Zusatzstoffe Äthylalkohol, Methylalkohol und Ammoniak waren nach den üblichen Methoden gereinigt, wasserfrei gemacht und noch mehrere Male destilliert worden. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, die Alkohole frei von Aldehyd zu bekommen.

Zunächst soll kurz auf eine Arbeit von A. T. Chapman[1]) eingegangen werden, in der ebenfalls die Phosgenbildung aus Chloroform, Chlor und Sauerstoff behandelt wird. Chapmans Resultate sind weitgehend mit den unseren übereinstimmend. Es wird jedoch behauptet, daß für größere Konzentrationen von Chloroform die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von dessen Konzentration ist und erst bei kleineren Drucken das Wurzelgesetz gilt. Es sind daraufhin von uns noch zahlreiche Versuche gemacht worden mit dem Ziel, diese Frage zu klären. Es zeigte sich, daß in dem von uns untersuchten Druckintervall der Geschwindigkeitsverlauf bei weitem am besten durch die Wurzel aus der Chloroformkonzentration dargestellt werden kann. Es muß jedoch betont werden, daß man leicht, nämlich immer dann, wenn geringe Verunreinigungen vorhanden sind, zu Beginn der Reaktion eine von der Chloroformkonzentration wenig abhängige Geschwindigkeit erhält.

In den folgenden Versuchen sind die Drucke in Millimetern Quecksilber bei Versuchstemperatur, die Zeit in Minuten angegeben; die Temperatur betrug stets 65° C. k'_p ist die aus der integrierten Form der Gleichung $\frac{d[COCl_2]}{dt} = k'[CHCl_3]^{1/2}$ von Punkt zu Punkt berechnete Konstante.

---

[1]) Chapman, A. T., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 416.

Versuch 1. $Cl_2 = 88·7$ mm; $CHCl_3 = 87·9$ mm; $O_2 = 84·3$ mm.

t	p_{total}	k'_p
0	260·9	—
5	264·8	0·17
10	268·8	0·19
15	272·5	0·18
20	275·9	0·18
25	279·0	0·17
30	282·0	0·17
40	287·1	0·17
55	293·8	0·17

Versuch 31. $Cl_2 = 89·1$ mm; $CHCl_3 = 79·0$ mm; $O_2 = 86·0$ mm.

t	p_{total}	k'_p
0	254·1	—
10	261·3	0·17
20	267·1	0·15
35	274·3	0·14
45	278·5	0·14
55	281·9	0·13
67	285·8	0·15
82	289·3	0·14

Versuch 41. $Cl_2 = 86·1$ mm; $CHCl_3 = 42·7$ mm; $O_2 = 85·9$ mm.

t	p_{CHCl_3}	k'_p
0	42·7	—
5	35·5	0·23
10	28·5	0·25
15	23·7	0·19
25	14·9	0·20
35	7·5	0·22
45	2·5	0·23

Versuch 51. $Cl_2 = 86·5$ mm; $CHCl_3 = 22·1$ mm; $O_2 = 86·6$ mm.

t	p_{CHCl_3}	k'_p
0	22·1	—
5	15·9	0·29
10	10·7	0·28
20	3·9	0·26
30	0·3	0·28

Die hier angegebenen Versuche wurden im Laufe der Untersuchungen zu verschiedenen Zeiten und infolgedessen auch mit Chlor und Chloroform verschiedener Herkunft ausgeführt. Sie zeigen eindeutig, daß das Wurzelgesetz mit großer Genauigkeit gilt. Die verschiedenen Absolutwerte der Konstanten rühren daher, daß die Lichtintensität bei den einzelnen Versuchsserien verschieden war.

Es wurde nunmehr untersucht, inwieweit sich die Phosgenbildung durch Zusätze unterdrücken läßt.

Aus der Praxis ist bekannt, daß man flüssigem Chloroform zur Stabilisierung 1 bis 2% Äthylalkohol beimischt, ferner weiß man, daß die bei der Bekämpfung von Feuer mit Tetrachlorkohlenstoff auftretende Phosgenbildung durch zugesetzte Amine auf ein geringes Maß beschränkt werden kann.

Es wurden nun von uns Versuche ausgeführt mit Äthylalkohol, Methylalkohol und Ammoniak, die dem Reaktionsgemisch in bestimmten, wechselnden Mengen zugesetzt wurden. Es zeigte sich, daß alle drei Stoffe, selbst in geringen Mengen, die Phosgenbildung praktisch völlig unterdrücken, daß sie jedoch hierbei selbst umgesetzt werden, und daß nach ihrem Verbrauch — bei den Alkoholen

handelt es sich um eine Chlorierung — die Phosgenbildung wieder in nahezu der alten Stärke einsetzt.

Die Versuche mit Äthylalkohol werden im folgenden etwas näher beschrieben, die Versuche mit den übrigen Zusätzen können dann wesentlich kürzer behandelt werden. Sie wurden im allgemeinen so ausgeführt, daß zuerst der Alkohol, dann Chloroform, Sauerstoff und schließlich das Chlor zugesetzt wurden. Wurde mit geringen Alkoholmengen gearbeitet, so wurde der größeren Meßgenauigkeit wegen zunächst eine größere Menge eines Alkohol—Sauerstoff-Gemisches im Verhältnis von etwa 1 : 20 eingelassen, das dann auf den gewünschten niederen Druck abgepumpt wurde. Die Temperatur betrug bei allen Versuchen 65·0° C.

Die Versuche zeigen, daß die Dauer der Hemmung der vorhandenen Alkoholmenge direkt proportional ist.

Versuch 11.
$Cl_2 = 91·7$ mm; $CHCl_3 = 81·7$ mm;
$O_2 = 88·2$ mm; $C_2H_5OH = 0·46$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$
0	262·1	—
10	262·4	0·03
20	262·6	0·02
30	262·8	0·02
40	265·8	0·30
50	270·3	0·45

Dauer der Hemmung etwa 30 Minuten.

Versuch 12.
$Cl_2 = 88·4$ mm; $CHCl_3 = 89·6$ mm;
$O_2 = 90·9$ mm; $C_2H_5OH = 1·08$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$
0	270·6	—
40	274·7	0·028
68	273·3	0·057
78	276·6	0·34
95	283·3	0·40

Dauer der Hemmung etwa 66 Minuten.

Versuch 13.
$Cl_2 = 86·1$ mm; $CHCl_3 = 83·3$ mm,
$O_2 = 87·1$ mm; $C_2H_5OH = 2·5$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$
0	259·0	—
52	259·6	0·01
147	261·3	0·01
172	264·5	0·13
192	270·0	0·32

Dauer der Hemmung etwa 162 Minuten.

Versuch 14.
$Cl_2 = 86·1$ mm; $CHCl_3 = 86·0$ mm:
$O_2 = 82·4$ mm; $C_2H_5OH = 5·2$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$
0	259·7	—
60	261·0	0·02
132	261·6	0·01
223	262·6	0·01
330	263·4	0·01
380	264·5	0·02
411	269·2	0·15
424	276·6	0·26

Dauer der Hemmung etwa 390 Minuten.

Die Anfangsgeschwindigkeit der reinen Phosgenbildung bei Abwesenheit jedes hemmenden Zusatzes verlief unter den Bedingungen dieser Versuchsserie mit einer Druckänderung von 0·7 mm/Minute. Die

Versuche 11 bis 14 zeigen also an, daß durch den beigefügten Alkohol die Phosgenbildung praktisch völlig unterdrückt ist, ihre Geschwindigkeit dürfte auf $^1/_{100}$ oder noch tiefer gesunken sein. Nach einer gewissen Zeit, offenbar dann, wenn der Alkohol verbraucht ist, steigt die Geschwindigkeit sprunghaft an. Der Standardwert der Phosgenbildung wird jedoch erst einige Zeit später erreicht.

Die Alkoholmengen in den Versuchen 11 bis 14 verhalten wie

$$1 : 2{\cdot}35 : 5{\cdot}4 : 11{\cdot}3,$$

die entsprechenden Zeiten ihrer Wirkung wie

$$1 : 2{\cdot}2 : 5{\cdot}4 : 13{\cdot}0.$$

Die Dauer der Hemmung ist also der Menge des zugesetzten Alkohols direkt proportional.

Als nächstes galt es nun die Art der hemmenden Wirkung des Alkohols aufzuklären. Ganz allgemein kann eine Hemmung dadurch zustande kommen, daß entweder der Kettenabbruch vergrößert oder ein Zwischenprodukt verbraucht wird. In diesem, hier vorliegenden Fall mußte entschieden werden, ob der Alkohol mit dem sauerstoffhaltigen Zwischenprodukt, das bei seiner Abwesenheit zur Phosgenbildung führt, reagiert, oder ob er Cl-Atome oder CCl_3-Radikale verbraucht.

Um dies feststellen zu können, wurden folgende Systeme im Dunkeln und im Licht untersucht:

$$C_2H_5OH + Cl_2$$
$$C_2H_5OH + Cl_2 + O_2$$
$$C_2H_5OH + Cl_2 + CHCl_3$$
$$C_2H_5OH + Cl_2 + CHCl_3 + O_2.$$

Bei diesen Versuchen wurde zunächst einmal die Druckänderung während der Reaktion gemessen, ferner wurden die Gase nach einer bestimmten Reaktionszeit durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle langsam durchgepumpt und die ausgefrorenen Substanzen auf freies Chlor und ihren Säuregehalt geprüft. Zu diesem Zweck wurde die Falle abgeschmolzen und Jodkalilösung eingelassen. Das Jod wurde mit $^1/_{10}$ norm. Thiosulfatlösung titriert, dann wurde Kaliumjodat zugesetzt und durch Titration des ausgeschiedenen Jods der Säuregehalt bestimmt. Die erhaltenen Chlor- und Säurewerte waren auf 0·5 bis 1 mm Quecksilber genau.

Es zeigte sich, daß bei der Versuchstemperatur von 65° C das Chlor langsam aber doch merklich bereits im Dunkeln mit Alkohol rea-

giert. Die Reaktion ist möglicherweise heterogen, denn die Resultate streuen stark. Im Gemisch von 5 mm Alkohol mit 90 mm Chlor waren nach 20 Minuten etwa 2 mm Chlor verbraucht, der Säuregehalt war noch unter 1 mm. Die Druckerhöhung betrug Bruchteile eines Millimeters Quecksilber. Gegenwart von Sauerstoff verlangsamte die Dunkelreaktion. Man konnte, wenn man das Alkohol—Chlor-Gemisch einige Stunden sich selbst überließ und dann erst Chloroform und Sauerstoff zugab und belichtete, die hemmende Wirkung des Alkohols auf einen Bruchteil seines ursprünglichen Wertes herabsetzen.

Alkohol und Chlor im Licht reagieren innerhalb weniger Sekunden. Bei größeren Mengen von Alkohol (bei unseren Bedingungen lag die Grenze bei etwa 10 mm) verläuft die Reaktion mit Leuchterscheinungen explosionsartig. Im letzteren Falle ist die Art der Reaktionsprodukte auch eine andere wie bei der „ruhigen" Reaktion. Bei der Explosion ist die Druckzunahme erheblich größer als bei dieser, sie beträgt etwa das Dreifache, auch ist der Chlorverbrauch viel größer, ferner beschlägt sich die Gefäßwand mit einem schwerflüchtigen weißen, festen Beschlag.

Die nicht explosive Reaktion lieferte gut reproduzierbare Resultate. Als Mittelwert erhält man für die Quotienten

$$\text{von} \quad \frac{Cl_2\text{-Verbrauch}}{\text{mm } C_2H_5OH}\, 2{\cdot}4 \pm 0{\cdot}3, \quad \text{von} \quad \frac{\text{mm gebildete Säure}}{\text{mm } C_2H_5OH}\, 4{\cdot}1 \pm 0{\cdot}3$$

$$\text{und von} \quad \frac{\text{Druckzunahme}}{\text{mm } C_2H_5OH}\, 0{\cdot}9 \pm 0{\cdot}1.$$

Durch Sauerstoff wird die Reaktion gehemmt, sie zieht sich dann je nach der Menge des Alkohols über Stunden hin. Die Reaktionszeit entspricht der Zeit, während der eine hemmende Wirkung auf die Phosgenbildung festzustellen ist. Der Chlorverbrauch ist etwas geringer als bei den entsprechenden Versuchen ohne Sauerstoff, die Druckzunahme etwas größer. Es handelt sich also in beiden Fällen im wesentlichen um eine Chlorierung.

Die Dunkelreaktionen des Alkohols mit Chlor werden durch die Anwesenheit von Chloroform nicht merklich beeinflußt, das gleiche gilt für die entsprechenden Lichtreaktionen. Druckänderung, Chlorverbrauch und Säuregehalt waren stets die gleichen, unabhängig davon, ob Chloroform zugegen war oder nicht.

Wird Alkohol mit Chlor einige Sekunden belichtet und setzt man dann Chloroform und Sauerstoff hinzu, so bleibt die Phosgenbildung

völlig unbeeinflußt. Dasselbe tritt ein, wenn ein Alkohol-, Chlor-, Sauerstoffgemisch einige Stunden belichtet wird.

Versuch 21.
$Cl_2 = 45{\cdot}8$ mm; $C_2H_5OH = 5{\cdot}6$ mm; das Gemisch wird einige Sekunden belichtet.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$
0	51·3	—
0·25	55·8	16·0
5·0	55·8	—

Zusatz von $Cl_2 = 40{\cdot}4$ mm; $CHCl_3 = 86{\cdot}2$ mm; $O_2 = 83{\cdot}6$ mm. Gesamt $Cl_2 \sim 75$ mm.

t	p_{CHCl_3}	$\Delta p/\Delta t$
0	86·2	—
10	74·2	0·60
20	62·6	0·58
35	48·6	0·47
55	33·2	0·38

Aus diesen Resultaten geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß der Alkohol seinen hemmenden Einfluß nicht dadurch ausübt, daß er irgendein sauerstoffhaltiges Zwischenprodukt zerstört oder mit CCl_3-Radikalen reagiert, sondern daß er die Fähigkeit besitzt, Cl-Atome mit großer Geschwindigkeit zu verbrauchen.

Diese Anschauung wird durch Versuche im sauerstofffreien System von Chlor, Chloroform und Alkohol im Licht noch weiter gestützt. Es läßt sich nämlich zeigen, daß die Tetrachlorkohlenstoffbildung hierbei nicht beeinflußt wird, insofern als der Alkohol innerhalb von wenigen Sekunden mit dem Chlor reagiert und sodann die Tetrachlorkohlenstoffbildung mit der ihr zukommenden Geschwindigkeit einsetzt.

Um Vergleichswerte zu erhalten, wurden 4·5 mm Alkohol mit etwa 90 mm Chlor 10 Minuten belichtet. Beobachtet wurde eine Druckänderung von 4·1 mm, die nach mehreren Sekunden eintrat. Durch Titration der ausgefrorenen und in Jodkalilösung aufgenommenen Reaktionsgase wurde ein Chlorverbrauch von etwa 11 mm und ein Säuregehalt von etwa 20 mm festgestellt. Sodann wurde ein entsprechendes Gemisch von Alkohol und Chlor zusammen mit etwa 10 mm Chloroform 10 Minuten belichtet. Es wurde eine nach wenigen Sekunden eintretende Druckänderung von 4·2 mm festgestellt und nach der Belichtungszeit ein Chlorverbrauch von 20 mm und ein Säuregehalt von 30 mm gefunden. Zum Abschluß wurde ein Chloroform—Chlor-Gemisch 10 Minuten belichtet. Die Resultate sind: keine Druckänderung, 10 mm Chlorverbrauch und 10 mm Säuregehalt. Hieraus folgt: Reaktion 2 setzt sich aus 1 und 3 zusammen, die nahezu unabhängig voneinander sind und hintereinander ablaufen.

Der Einfluß des Alkohols dürfte somit hinreichend geklärt sein. Von Interesse ist noch zu erfahren, ob die hier verlangte Wirkungsweise verträglich ist mit dem, was wir über den Mechanismus der Tetrachlorkohlenstoff- und der sensibilisierten Phosgenbildung wissen.

Die Reaktion, mit der der Alkohol konkurrieren soll, ist die Reaktion I: $Cl + CHCl_3 = CCl_3 + HCl$. Wenn geringe Mengen Alkohol diese Reaktion unterdrücken, dann heißt das, daß die Reaktion II: $Cl + C_2H_5OH = x + y$ sehr viel schneller verläuft als die erstere. Für Reaktion I ist in der Arbeit von SCHUMACHER und WOLFF[1]) für k_I der Wert $3 \cdot 10^7$ abgeschätzt worden. Ein Wert, der infolge der rohen Annäherung auf etwa 1·5 Zehnerpotenzen genau ist. Ein Wert von $k_I \sim 10^6$ ist mit den Resultaten der genannten Arbeit noch verträglich. Wenn Reaktion II bei jedem Stoß verläuft, dann wäre $k_{II} \sim 5 \cdot 10^{11}$ ($\sec^{-1} \cdot$ Liter $\cdot$ Mol^{-1}). Nun hemmen 0·5 mm Alkohol etwa 30 Minuten, d. h. nach 30 Minuten, wenn nur noch etwa 0·5/30 mm Alkohol vorhanden sind, beginnt die Phosgenbildung sich gerade bemerkbar zu machen, sie beträgt dann vielleicht $^1/_{50}$ ihres wirklichen Wertes. Der $CHCl_3$-Druck betrug bei diesen Versuchen etwa 100 mm.

k_{II} muß also etwa $100 \cdot 50 \cdot 30/0{\cdot}5 \cdot k_I = 3 \cdot 10^5\ k_I$ sein, um die verlangten Wirkungen auszuüben. Dieser Wert stimmt mit den abgeschätzten Werten überein.

Es interessiert noch zu erfahren, welche chemischen Veränderungen mit dem Alkohol vor sich gehen. Dem Reaktionsverlauf nach müssen es im wesentlichen Chlorierungs- und Zerfallsreaktionen sein. Es dürfte jedoch ausgeschlossen sein, daß Reaktionsgeschehen hier völlig anzugeben. Aus Literaturangaben kann man entnehmen, daß der Alkohol wohl zum Teil in Acetylchlorid umgesetzt wird nach der Bruttogleichung $C_2H_5OH + 2\,Cl_2 = CH_3COCl + 3\,HCl$. Bei dieser Reaktion ist

$$\frac{\text{Druckzunahme}}{\text{mm } C_2H_5OH} = 1{\cdot}0, \quad \frac{Cl_2\text{-Verbrauch}}{\text{mm } C_2H_5OH} = 2{\cdot}0 \quad \text{und} \quad \frac{\text{Säuregehalt}}{\text{mm } C_2H_5OH} = 5{\cdot}0$$

(nach dem Verseifen des CH_3COCl). Es ist jedoch anzunehmen, daß durch weitere Reaktionen das Gesamtbild noch wesentlich komplizierter wird.

Was nun den Einfluß des Methylalkohols auf die Phosgenbildung anbelangt, so ist festzustellen, daß sich uns hier das ganz entsprechende Bild zeigt, wie wir es bei dem Äthylalkohol gesehen haben.

---

[1]) SCHUMACHER, H. J. und WOLFF, K., loc. cit.

Methylalkohol hemmt die Phosgenbildung. Die Hemmung ist annähernd gleich stark und ihre Dauer annähernd gleich groß wie beim Äthylalkohol. Die Zeitdauer ist proportional der zugesetzten Menge. Wird Methylalkohol ohne Sauerstoff bei Gegenwart von Chlor einige Sekunden belichtet, so tritt schnelle Reaktion ein. Die Reaktionsprodukte hemmen die Phosgenbildung nicht mehr. Das Verhalten des Methylalkohols in den verschiedenen, beim Äthylalkohol besprochenen Systemen mit und ohne Sauerstoff im Dunkeln und im Licht ist ganz analog. Für die Verhältnisse Druckzunahme/mm CH_3OH, Chlorverbrauch/mm CH_3OH und Säuregehalt/mm CH_3OH ergeben sich die folgenden Werte: $1{\cdot}4 \pm 0{\cdot}2$, $1{\cdot}6 \pm 0{\cdot}3$, $3{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$. Sie weichen also von den bei den Versuchen mit Äthylalkohol erhaltenen Werten erheblich ab. Bei Gegenwart von Sauerstoff verläuft die Reaktion möglicherweise nach der Gesamtgleichung:

$$CH_3OH + {}^1/_2\, O_2 + 2\, Cl_2 = CO_2 + 4\, HCl.$$

Das ergäbe für die obigen Quotienten, falls man CO_2 nicht mitbestimmt, die Werte: $1{\cdot}5$, $2{\cdot}0$, $4{\cdot}0$.

Die Versuche mit Ammoniak sind sehr viel weniger übersichtlich. Fest steht jedoch, daß geringe Mengen auch hier die Phosgenbildung praktisch vollständig unterdrücken. Der hemmende Einfluß ist etwa zweimal länger vorhanden, als bei Gegenwart der entsprechenden Menge Alkohol, d. h. also, Ammoniak bzw. NCl_3 wird langsamer verbraucht als dieser. Störend wirkt jedoch, daß die beim NCl_3-Zerfall auftretenden Zwischenprodukte offenbar mit dem Chloroform reagieren. Die Folge hiervon ist, daß schwerflüchtige Substanzen gebildet werden, die sich im Reaktionsgefäß festsetzen und sich auch nach tagelangem Pumpen noch störend bemerkbar machen. Wir haben infolgedessen mit Ammoniak keine weiteren Versuche ausgeführt.

Die Versuche wurden im Wintersemester 1934 und im Sommersemster 1935 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Äußere Gründe verzögerten das Erscheinen der Arbeit.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

September 1936.

Über den Mechanismus der Bildung von Ionenverbindungen höherer Ordnung (Doppelsalze, Spinelle, Silikate).

Von

Carl Wagner.

(Eingegangen am 14. 10. 36.)

Bei der Umsetzung von festen Salzen und salzartigen Verbindungen zu Verbindungen höherer Ordnung spielen Diffusionsvorgänge eine entscheidende Rolle. Als Arbeitshypothese wird angenommen, daß die Diffusion derjenigen Ionen bestimmend ist, die auch die elektrolytische Stromleitung vermitteln.

Die qualitativen Folgerungen können nach dem Vorgang von C. Tubandt durch Bestimmung der Umsatzgrößen eines passend unterteilten Gesamtsystems (Preßzylinder, Dünnschliffplatten) geprüft werden.

Es wird ferner eine Formel zur quantitativen Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit angegeben. In die Berechnung gehen folgende Größen ein: Entweder Bildungsarbeit der Reaktion, elektrische Leitfähigkeit und relative Leitfähigkeitsanteile (Überführungszahlen) der beteiligten Ionen oder Bildungsarbeit der Reaktion und Selbstdiffusionskoeffizienten der beteiligten Ionen.

1. Problemstellung und qualitative Aussagen.

Bei der Umsetzung

$$2\ AgJ + HgJ_2 = Ag_2HgJ_4 \qquad \text{(A)}$$

durch Reaktion im festen Zustand finden wir nach einer gewissen Induktionszeit die Schichtenfolge $AgJ \mid Ag_2HgJ_4 \mid HgJ_2$. Die Ausgangsstoffe obiger Reaktionsgleichung sind also durch eine Zwischenschicht des Reaktionsproduktes getrennt. Ein Fortgang der Reaktion ist nur durch entsprechende Diffusionsvorgänge möglich. Hier wie in folgenden wird angenommen, daß die Diffusion derjenigen Ionen bestimmend ist, die auch die elektrolytische Stromleitung vermitteln. Da innerhalb der Ag_2HgJ_4-Phase nach J. A. A. Ketelaar[1]) praktisch nur Ag^+-Ionen und Hg^{2+}-Ionen beweglich sind, nicht aber Jodionen, ist somit die Geamtreaktion durch Wanderung der Kationen und

[1]) Ketelaar, J. A. A., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 327.

durch Reaktionen an den Phasengrenzen nach Schema I zu beschreiben.

	AgJ	Ag_2HgJ_4	HgJ_2	
Ionendiffusion		$2\,Ag$ → ← $1\,Hg^{2+}$		(I)
Phasengrenzreaktionen	$4\,AgJ$ $-\,2\,Ag$ $+\,Hg^{2+}$ $=\,Ag_2HgJ_4$		$2\,HgJ_2$ $-\,1\,Hg^{2+}$ $+\,2\,Ag$ $=\,Ag_2HgJ_4$	

In diesem Schema (und ebenso im folgenden) bezeichnen die chemischen Formeln zunächst nur die vorhandenen „Phasen". Abweichungen von den angegebenen ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzungen treten vielfach und sogar sehr weitgehend auf und sind auch für den Bildungsmechanismus wesentlich (vgl. unten).

Durch Aufbau eines Systems von Preßzylindern nach dem Vorgang von C. Tubandt, läßt sich die Nichtbeteiligung der Jodionen an der Diffusion prüfen, worüber in der nachfolgenden Arbeit von E. Koch und C. Wagner[1]) berichtet wird.

Bei der Spinellbildung

$$MgO + Al_2O_3 = MgO \cdot Al_2O_3 \qquad \text{(B)}$$

finden wir z. B. die Schichtenfolge MgO | $MgO \cdot Al_2O_3$ | Al_2O_3. Es ist sehr wahrscheinlich, daß hier nur die relativ kleinen Kationen (Ionenradien: Mg^{2+} 0·78 Å, Al^{3+} 0·57 Å) beweglich sind[2]), während die größeren Sauerstoffionen (Radius 1·32 Å) praktisch fest stehen. Diese Annahme wird zugleich durch die neueren Erfahrungen über den Kristallbau der Spinelle nahegelegt (wohlgeordnetes kubischflächenzentriertes Gitter der Sauerstoffionen; Einbau von Kationen in teilweise regelloser Verteilung; Überschuß an Al_2O_3 möglich durch Ersatz von 3 Mg^{2+} durch 2 Al^{3+} + 1 Leerstelle des Kationen-Teilgitters[3])). Hieraus folgt das Reaktionsschema II:

[1]) Koch, E. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 317. [2]) Die Beweglichkeit der Kationen ist aus Versuchen von W. Jander und W. Stamm (Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931) 165) größenordnungsmäßig zu entnehmen. [3]) Barth, T. W. und Posnjak, E., Z. Kristallogr. **82** (1932) 325. Machatschki, F., Z. Kristallogr. **82** (1932) 348. Hägg, G. und Söderholm, G., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 88. Hägg, G., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 95. Verwey, E. J. M., Z. Kristallogr. **91** (1935) 65, 317. J. chem. Physics **3** (1935) 592. Kordes, E., Z. Kristallogr. **91** (1935) 193.

	MgO	$MgO \cdot Al_2O_3$	Al_2O_3	
Ionendiffusion		$3\,Mg^{2+}$ → ← $2\,Al^{3+}$		(II)
Phasen-grenzreaktionen	$4\,MgO$ $-3\,Mg^{2+}$ $+2\,Al^{3+}$ $=1\,MgO \cdot Al_2O_3$		$4\,Al_2O_3$ $-2\,Al^{3+}$ $+3\,Mg^{3+}$ $=3\,MgO \cdot Al_2O_3$	

Eine Prüfung entsprechend wie für die Ag_2HgJ_4-Bildung mit Preßzylindern dürfte ziemlich aussichtslos sein, da die Reaktion bei den praktisch zugänglichen Temperaturen nur sehr langsam verläuft. Stattdessen könnte ein Versuch mit Dünnschliffen aussichtsreich sein.

Die gleichen Überlegungen lassen sich auf Umsetzungen der Silicatchemie übertragen. Wie vorstehend ist anzunehmen, daß die Sauerstoffionen wegen ihrer Größe praktisch unbeweglich sind, während 4-wertige Siliciumkationen sowie die sonstigen Kationen diffundieren[1]).

Für die Umsetzung[2])

$$MgO + MgSiO_3 = Mg_2SiO_4 \qquad (C)$$

geben wir daher das Schema III:

	MgO	Mg_2SiO_4	$MgSiO_3$	
Ionendiffusion		$2\,Mg^{2+}$ → ← Si^{4+}		(III)
Phasen-grenzreaktionen	$4\,MgO$ $-2\,Mg^{2+}$ $+Si^{4+}$ $=Mg_2SiO_4$		$4\,MgSiO_3$ $-Si^{4+}$ $+2\,Mg^{2+}$ $=3\,Mg_2SiO_4$	

Entsprechend lassen sich zahlreiche andere Umsetzungen mit Silicaten formulieren.

Bei der Reaktion

$$PbBr_2 + PbF_2 = PbBr_2 \cdot PbF_2 \qquad (D)$$

lautet die Schichtenfolge: $PbBr_2$ | $PbBr_2 \cdot PbF_2$ | PbF_2. Im Gegensatz

1) Die Beweglichkeit des Magnesiums sowie des Siliciums in der Phase Mg_2SiO_4 ist qualitativ aus Versuchen von W. Jander und W. Stamm (Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 289) zu entnehmen. 2) Vgl. Jander, W. und Wuhrer, J., Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936) 225.

zu den vorangehenden Beispielen haben wir nach den Ergebnissen der Überführungsversuche von C. TUBANDT[1]) mit einer Anionenwanderung zu rechnen. Das übrige gilt entsprechend.

Außer den genannten Reaktionstypen mag es auch noch Reaktionen geben, bei denen vorzugsweise eine Kationenart und eine Anionenart beweglich sind (oder unter gewissen Umständen auch drei Ionenarten nebeneinander in gleicher Größenordnung). Da nach Diffusionsversuchen von W. JANDER[2]) in Doppelhalogeniden vom Typus K_2BaBr_4 die Anionen besonders beweglich sind, würde hier als mutmaßliches Beispiel die Reaktion:

$$2\ KBr + BaBr_2 = K_2BaBr_4 \qquad \text{(E)}$$

anzuführen sein.

Mit den Umsetzungen der Silicate formal verwandt sind die Reaktionen der Carbonatbildung aus Oxyd und Kohlendioxyd, z. B.

$$CaO + CO_2 = CaCO_3 \qquad \text{(F)}$$

Das Bauprinzip der Carbonate weicht jedoch wesentlich von dem der Silicate ab (Existenz gesonderter $CO_3^{=}$-Gruppen). Es erscheint wenig wahrscheinlich mit einer Wanderung von Ca^{2+}-Ionen und 4-wertigen Kohlenstoffionen zu rechnen. Wenn überhaupt mit definierten Verhältnissen zu rechnen ist, wäre eine Diffusion von Ca^{2+}- und $O^{=}$-Ionen wohl am wahrscheinlichsten. Die experimentellen Beobachtungen weisen im übrigen darauf hin, daß die Carbonatbildung praktisch nur dann vonstatten geht, solange sich eine stabile Carbonatschicht ohne Poren, Spalten, oder sonstige Gitterbaufehler außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts noch nicht gebildet hat.

2. Quantitative Aussagen.

Das vorstehende Schema entspricht in wesentlichen Grundzügen dem vor einiger Zeit entwickelten Schema für den Anlaufvorgang (Oxydation der Metalle usw.)[3]). Es ist daher möglich, auch eine entsprechend gebaute Formel zur quantitativen Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit abzuleiten. Als allgemeine Voraussetzungen führen wir ein:

---

[1]) TUBANDT, C., Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII, Tl. 1. Leipzig 1933. S. 406. [2]) JANDER, W., Z. anorg. allg. Chem. **199** (1930) 306. [3]) WAGNER, C., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 25; **32** (1936) 447. Z. angew. Ch. **49** (1936) 735. Vgl. auch SCHOTTKY, W., Wissensch. Veröff. Siemens-Konzern **14** (1935) H. 2, 1.

1. Entsprechend Beispiel (A) bis (C) in Abschnitt 1 wird die Bildung einer Verbindung untersucht, die aus zwei verschiedenen Sorten von Kationen (1 und 2), aber nur aus einer Anionensorte besteht (z. B. Ag_2HgJ_4, $MgAl_2O_4$, Mg_2SiO_4).

2. Die Diffusion erfolgt praktisch ausschließlich durch die Wanderung von Kationen entsprechend den Beispielen (A) bis (C) in Abschnitt 1. Die Formelentwicklung bei gleichzeitig vorhandener Anionbeweglichkeit ist ohne weiteres durchführbar, die Wiedergabe erscheint jedoch zur Zeit ohne wesentliches Interesse, da Anwendungsmöglichkeiten fehlen.

3. Die Diffusion der einzelnen Ionen erfolgt im wesentlichen unabhängig voneinander außer einer Kopplung durch ein elektrisches Diffusionspotential, wodurch die Elektroneutralität aufrecht erhalten wird.

4. Die Reaktionen an den Phasengrenzen erfolgen rasch im Vergleich zu den Diffusionsbewegungen, so daß letztere praktisch allein zeitbestimmend sind.

Folgende Bezeichnungen sollen gelten:

1 und 2 = Indices für die beiden Kationenarten, die gegeneinander diffundieren.
3 = Index für das Anion.
ξ = Ortskoordinate in Richtung der Diffusion, d. h. senkrecht zu den Phasengrenzflächen.
$\Delta\xi$ = gesamte Schichtdicke.
z_i = Wertigkeit des Ions der Sorte i.
q = Querschnitt.
$\mathfrak{N}_1 = -\mathfrak{N}_2$ = durch den Querschnitt q in Richtung der ξ-Achse diffundierende Mengen der Kationen 1 und 2 in Äquivalenten pro Zeiteinheit.
μ_i = chemisches Potential der Ionensorte i in erg pro Mol.
φ = elektrisches Potential.
$\mathbf{N}$ = Loschmidtsche Zahl.
ε = elektrische Elementarladung $= 4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$ abs. e.s.E.
$\tilde{c}_1$ und $\tilde{c}_2$ = räumliche Konzentration der Ionen 1 und 2 in Äquivalenten[1]) pro Kubikzentimeter.
B_1 und B_2 = Beweglichkeit der Ionen 1 bzw. 2 = stationäre Geschwindigkeit in cm/sec unter der Wirkung der Kraft von 1 dyn pro einzelnes Ion.
k = Boltzmannsche Konstante.
$R = \mathbf{N} \cdot k$ = Gaskonstante.
T = Temperatur.

---

[1]) Der Hinweis auf die Rechnung in Äquivalenten erfolgt hier wie im folgenden durch eine übergesetzte Schlangenlinie.

Gemäß früheren Ansätzen[1]) gilt für die pro Zeiteinheit durch den Querschnitt q diffundierende Ionenmenge (Äquivalente/sec):

$$\mathfrak{N}_1 = -q \cdot B_1 \cdot \tilde{c}_1 \cdot \left(\frac{1}{N} \cdot \frac{d\mu_1}{d\xi} + z_1 \varepsilon \cdot \frac{d\varphi}{d\xi}\right), \tag{1}$$

$$\mathfrak{N}_2 = -q \cdot B_2 \cdot \tilde{c}_2 \cdot \left(\frac{1}{N} \cdot \frac{d\mu_2}{d\xi} + z_2 \varepsilon \cdot \frac{d\varphi}{d\xi}\right) \cdot \tag{2}$$

Ferner erfordert die Aufrechterhaltung der Elektroneutralität, daß die insgesamt in der ξ-Richtung transportierte Ladungsmenge (Summe der Äquivalente) gleich null ist.

$$\mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2 = 0. \tag{3}$$

Aus vorstehenden drei Gleichungen wird nach Elimination des Diffusionspotentials $d\varphi/d\xi$ erhalten:

$$\mathfrak{N}_1 = -\mathfrak{N}_2 = -q \frac{1}{1/z_1 \cdot \tilde{c}_1 \cdot B_1 + 1/z_2 \cdot \tilde{c}_2 \cdot B_2} \cdot \frac{1}{N} \cdot \left(\frac{1}{z_1} \cdot \frac{d\mu_1}{d\xi} - \frac{1}{z_2} \cdot \frac{d\mu_2}{d\xi}\right) \cdot \tag{4}$$

Um auf experimentell unmittelbar zugängliche Größen zu kommen, führen wir die chemischen Potentiale $\tilde{\mu}_A$ und $\tilde{\mu}_B$[2]) derjenigen Einzelverbindungen A und B ein, die miteinander zur Reaktion kommen, und zwar in erg pro Äquivalent, wie durch die über das μ gesetzte Schlangenlinie besonders gekennzeichnet wird. (A = Kationen 1 + Anionen 3; B = Kationen 2 + Anionen 3)

$$\tilde{\mu}_A = \frac{1}{z_1} \cdot \tilde{\mu}_1 + \frac{1}{|z_3|} \cdot \tilde{\mu}_3, \tag{5}$$

$$\tilde{\mu}_B = \frac{1}{z_2} \cdot \tilde{\mu}_1 + \frac{1}{|z_3|} \cdot \tilde{\mu}_3 . \tag{6}$$

Im Sinne der DUHEM-MARGULESschen Beziehung gilt die Verknüpfung:

$$\tilde{c}_1 \cdot \frac{d\tilde{\mu}_A}{d\xi} + \tilde{c}_2 \cdot \frac{d\tilde{\mu}_b}{d\xi} = 0 \tag{7}$$

Aus (5) bis (7) folgt für den Wert der letzten Klammer in (4):

$$\left(\frac{1}{z_1} \cdot \frac{d\mu_1}{d\xi} - \frac{1}{z_2} \cdot \frac{d\mu_2}{d\xi}\right) = \left(\frac{d\tilde{\mu}_A}{d\xi} - \frac{d\tilde{\mu}_B}{d\xi}\right) = \frac{\tilde{c}_1 + \tilde{c}_2}{\tilde{c}_2} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_A}{d\xi} = -\frac{\tilde{c}_1 + \tilde{c}_2}{\tilde{c}_1} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_B}{d\xi} \tag{8}$$

Die Beweglichkeiten B_1 und B_2 können experimentell auf zwei verschiedenen Wegen abgeleitet werden.

[1]) WAGNER, C., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 25 [Gleichung (7)]. [2]) Über die experimentelle Bestimmung von Differenzen der $\tilde{\mu}_A$- bzw. $\tilde{\mu}_B$-Werte mittels EMK-Messungen vgl. E. KOCH und C. WAGNER (loc. cit.). In anderen Fällen sind Tensionsmessungen, Kombinationen geeigneter Gasgleichgewichte oder näherungsweise auch Wärmetönungen zu benutzen.

a) Bestimmung der Selbstdiffusionskonstanten $[D_1]$ und $[D_2]$ durch Messung der Diffusion von isotopen oder möglichst ähnlichen Ionen. Quantitativ ergibt die EINSTEINsche Beziehung[1]):

$$[D_1] = B_1 \cdot k\,T \tag{9a}$$

$$[D_2] = B_2 \cdot k\,T. \tag{9b}$$

Einführung der Gleichungen (8), (9a) und (9b) in die allgemeine Gleichung (4) ergibt

$$|\mathfrak{N}_1| = |\mathfrak{N}_2| = q \cdot \frac{\bar{c}_1 \cdot z_1 \cdot [D_1] \cdot \bar{c}_2 \cdot z_2 \cdot [D_2]}{\bar{c}_1 \cdot z_1 \cdot [D_1] + \bar{c}_2 \cdot z_2 \cdot [D_2]} \cdot \frac{1}{RT} \cdot \frac{\bar{c}_1 + \bar{c}_2}{\bar{c}_2} \cdot \left| \frac{d\,\tilde{\mu}_A}{d\,\xi} \right| \tag{10}$$

b) Unter Benutzung von Leitfähigkeit $\varkappa$ $(\mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1})$ und Überführungszahlen $\mathfrak{n}_1$ und $\mathfrak{n}_2$ ist zu schreiben:

$$B_i = \frac{300}{96500} \cdot \frac{\mathfrak{n}_i \cdot \varkappa}{z_i \cdot \varepsilon \cdot \bar{c}_i} \tag{11}$$

Substitution von (8) und (11) in (4) ergibt:

$$|\mathfrak{N}_1| = |\mathfrak{N}_2| = q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{\mathfrak{n}_1 \cdot \mathfrak{n}_2}{\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2} \cdot \varkappa \cdot \frac{1}{N\,\varepsilon} \cdot \frac{\bar{c}_1 + \bar{c}_2}{\bar{c}_2} \cdot \left| \frac{d\,\tilde{\mu}_A}{d\,\xi} \right| \tag{12}$$

Die maßgebenden Gleichungen (10) und (12) enthalten zunächst nicht das Konzentrationsgefälle, sondern nur das Gefälle des chemischen Potentials $\tilde{\mu}_A$. Mit diesem ist jedoch zwangsläufig gekoppelt auch ein entsprechendes Konzentrationsgefälle. D. h. die Verbindung aus den Komponenten A und B existiert nicht nur bei einer ganz bestimmten ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung, sondern innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches.

Wenn die Gleichungen (10) und (12) integriert werden, ist die Abhängigkeit der Beweglichkeiten, Selbstdiffusionskonstanten usw. von dem Konzentrationsverhältnis $\bar{c}_1 : \bar{c}_2$ oder von dem zugeordneten $\tilde{\mu}_A$ entsprechend zu beachten.

Eine einfache Integration ist im übrigen nur dann möglich, wenn die Breite des gesamten Existenzbereiches auf der Konzentrationsskala nicht allzu groß ist. Unter dieser Bedingung sind im stationären Zustand die pro Zeiteinheit wandernden Kationenmengen $\mathfrak{N}_1$ bzw. $\mathfrak{N}_2$ als unabhängig von ξ zu betrachten. Wir multiplizieren beide Seiten von (10) bzw. (12) mit $d\,\xi$ und integrieren über den gesamten Bereich der betreffenden Phase. Alsdann wird durch die Gesamtdicke $\Delta\,\xi$ dividiert und es wird erhalten:

---

[1]) EINSTEIN, A., Ann. Physik (4) **17** (1905) 549. Vgl. auch WAGNER, C., Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 139.

$$\left|\mathfrak{N}_1\right| = \left|\mathfrak{N}_2\right| = \frac{q}{\Delta\xi} \cdot \left\{ \int\limits_{\tilde{\mu}'_A}^{\tilde{\mu}''_A} \frac{\tilde{c}_1 \cdot z_1 \cdot [D_1] \cdot \tilde{c}_2 \cdot z_2 \cdot [D_2]}{\tilde{c}_1 \cdot z_1 \cdot [D_1] + \tilde{c}_2 \cdot z_2 \cdot [D_2]} \cdot \frac{\tilde{c}_1 + \tilde{c}_2}{\tilde{c}_2} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_A}{RT} \right\}$$

$$= \frac{q}{\Delta\xi} \cdot \left\{ \frac{300}{96500} \cdot \int\limits_{\tilde{\mu}'_A}^{\tilde{\mu}''_A} \frac{\mathfrak{n}_1 \cdot \mathfrak{n}_2}{\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2} \cdot \frac{\varkappa}{N\varepsilon} \cdot \frac{\tilde{c}_1 + \tilde{c}_2}{\tilde{c}_2} \cdot d\tilde{\mu}_A \right\} \qquad (13)$$

Hierin bedeuten μ'_A und μ''_A die chemischen Potentiale des Stoffes A an den beiden Phasengrenzen ($\tilde{\mu}''_A > \tilde{\mu}'_A$). Die funktionale Abhängigkeit der Größen $[D_1]$, $[D_2]$ oder $\varkappa$, $\mathfrak{n}_1$ und $\mathfrak{n}_2$ von $\tilde{\mu}_A$ ist jeweils besonders festzustellen. Allgemeine Richtlinien fehlen heute noch ganz. Unter gewissen Voraussetzungen, wie sie z. B. gerade für die Bildung des α-Ag_2HgJ_4 erfüllt sind, kann praktisch mit entsprechenden Mittelwerten (gekennzeichnet als überstrichenen Größen) gerechnet werden.

$$\left|\mathfrak{N}_1\right| = \left|\mathfrak{N}_2\right| = \frac{q}{\Delta\xi} \cdot \left\{ \left(\overline{\frac{\tilde{c}_1 \cdot z_1 \cdot [D_1] \cdot \tilde{c}_2 \cdot z_2 \cdot [D_2]}{\tilde{c}_1 \cdot z_1 \cdot [D_1] + \tilde{c}_2 \cdot z_2 \cdot [D_2]}} \right) \cdot \frac{\tilde{c}_1 + \tilde{c}_2}{\tilde{c}_2} \cdot \frac{\tilde{\mu}''_A - \tilde{\mu}'_A}{RT} \right\}$$

$$= \frac{q}{\Delta\xi} \cdot \left\{ \frac{300}{96500} \cdot \left(\overline{\frac{\mathfrak{n}_1 \cdot \mathfrak{n}_2}{\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2} \cdot \varkappa} \right) \cdot \frac{\tilde{c}_1 + \tilde{c}_2}{\tilde{c}_2} \cdot \frac{\tilde{\mu}''_A - \tilde{\mu}'_A}{N\varepsilon} \right\} \qquad (14)$$

Der in Gleichung (13) und (14) in geschwungenen Klammern stehende Teil ist von den geometrischen Bedingungen ($\Delta\xi$ und q) unabhängig; dieser Teil kann als rationelle „Reaktionskonstante" k (Äquivalente $\cdot$ cm^{-1} $\cdot$ sec^{-1}) bezeichnet werden. Die Reaktionskonstante gibt den Umsatz in Äquivalenten pro Sekunde für den Querschnitt $q = 1$ cm^2 und die Schichtdicke $\Delta\xi = 1$ cm an.

$$\left|\mathfrak{N}_1\right| = \left|\mathfrak{N}_2\right| = \frac{q}{\Delta\xi} \cdot k \qquad (15)$$

Als erstes Anwendungsbeispiel für vorstehende Überlegungen wurde die Reaktion $2\,AgJ + HgJ_2 = Ag_2HgJ_4$ untersucht, worüber in der nachfolgenden Arbeit von E. Koch und C. Wagner berichtet wird.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Über die Bildung von Ag_2HgJ_4 aus AgJ und HgJ_2 durch Reaktion im festen Zustand.

Von

Ernst Koch und **Carl Wagner.**

(Eingegangen am 14. 10. 36.)

Entsprechend der Arbeitshypothese der vorhergehenden Arbeit wird festgestellt, daß die Bildung von Ag_2HgJ_4 aus AgJ und HgJ_2 durch Reaktion im festen Aggregatzustand im wesentlichen als eine Diffusion von Silber- und Quecksilberionen zu beschreiben ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich aus Bildungsarbeit, elektrischer Leitfähigkeit und Überführungszahlen der beteiligten Ionen in der Ag_2HgJ_4-Phase größenordnungsmäßig vorausberechnen.

Als Beispiel zu den allgemeinen Überlegungen der vorangehenden Arbeit wurde die Umsetzung:

$$2\,AgJ + HgJ_2 = Ag_2HgJ_4$$

untersucht. Das Reaktionsprodukt Ag_2HgJ_4 ist nach landläufigem Sprachgebrauch etwa als Doppelsalz zu bezeichnen. Die Struktur ist kürzlich von J. A. A. KETELAAR[1]) aufgeklärt worden, Im Gebiet der sogenannten α-Ag_2HgJ_4-Phase (50° bis 158° C) sind die Kationen in unregelmäßiger Verteilung in ein wohlgeordnetes Anionengitter eingebaut; gleichzeitig ist ein gewisser Bruchteil von Kationenplätzen unbesetzt. Somit sind die Vorbedingungen für einen relativ raschen Kationenplatzwechsel gegeben; entsprechend findet auch J. A. A. KETELAAR[2]) eine relativ hohe Ionenleitfähigkeit. Mit der Kristallstruktur hängt ferner die große Aufnahmefähigkeit für einen Überschuß an AgJ (= Ersatz von 1 Hg^{2+} durch 2 Ag^+) und HgJ_2 (= Ersatz von 2 Ag^+ durch 1 Hg^{2+}) zusammen. Bei 65° C werden von A. STEGER[3]) folgende Existenzbereiche der einzelnen festen Phasen angegeben:

a) AgJ-Phase mit HgJ_2 in fester Lösung, 100 bis 98 Molproz. AgJ.

b) Ag_2HgJ_4-Phase: 88 bis 51 Molproz. AgJ.

c) HgJ_2-Phase mit AgJ in fester Lösung: 8 bis 0 Molproz. AgJ.

---

1) KETELAAR, J. A. A., Z. Kristallogr. **87** (1934) 436. Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 53. 2) KETELAAR, J. A. A., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 327. 3) STEGER, A., Z. physik. Chem. **43** (1903) 595.

Nach dem Muster entsprechender Beispiele von C. TUBANDT wurden je vier Preßzylinder nach dem Schema in Tabelle 1 zur Reaktion gebracht. Nach einer Versuchsdauer von 66 Tagen bei 65° C wurden die Proben gewogen und der *Ag*-Gehalt gewichtsanalytisch als *AgCl* bestimmt. Der *Hg*-Gehalt wurde nicht unmittelbar bestimmt, sondern aus dem *Ag*-Gehalt und den Gewichtsänderungen berechnet.

Tabelle 1. Reaktion: $2\,AgJ + HgJ_2 = Ag_2HgJ_4$ (65° C). Anfangszustand der einzelnen Preßzylinder:

AgJ	Ag_2HgJ_4	Ag_2HgJ_4	HgJ_2
1	2	3	4

Reaktionszeit: 66 Tage gleich 5·70 · 10⁶ Sekunden. Dicke der einzelnen Preßzylinder: 0·1 cm. Dicke der Ag_2HgJ_4-Schicht zu Beginn: 0·2 cm. Querschnitt: 0·28 cm².

	Versuch III		Versuch V	
	Zylinder 1 + 2	Zylinder 3 + 4	Zylinder 1 + 2	Zylinder 3 + 4
Vor der Reaktion:				
Gewicht in g	0·3280	0·3466	0·3256	0·3471
Milliäquiv. Ag^+	1·044	0·362	1·037	0·365
Milliäquiv. Hg^{2+}	0·365	1·152	0·361	1·151
Nach der Reaktion:				
Gewicht in g	0·3289	0·3446	0·3267	0·3444
Milliäquiv. Ag^+	0·881	0·526	0·868	0·529
Milliäquiv. Hg^{2+}	0·537	0·974	0·541	0·970
Änderungen:				
Gewicht in g	+0·0009	−0·0020	+0·0011	−0·0027
Milliäquiv. Ag^+	−0·163	+0·164	−0·169	+0·164
Milliäquiv. Hg^{2+}	+0·172	−0·178	+0·180	−0·181
Milliäquiv. $Ag^+ + Hg^{2+}$	+0·009	−0·014	+0·011	−0·017

Wenn Ag^+-Ionen aus Zylinder 1 + 2 auswandern und durch eine äquivalente Menge Hg^{2+}-Ionen ersetzt werden (ohne Änderung des *J*-Gehaltes), dann ist eine kleine Gewichts**abnahme** entsprechend der Differenz der Äquivalentgewichte (107·88 gegen 100·3) zu erwarten. Tatsächlich wird jedoch eine kleine Gewichts**zunahme**[1]) gefunden, d. h. entgegen der ursprünglichen Annahme ist eine Vermehrung der Kationäquivalentsumme und der Jodmenge eingetreten.

[1]) Ebenso bei den anderen Versuchen von längerer Dauer, bei denen jedoch die Ag^+-Bestimmung fehlt.

Die umgekehrten Erscheinungen treten auf der HgJ_2-Seite (Zylinder 3 + 4) auf.

Eine einfache stöchiometrische Rechnung ergibt:

$$\text{Zunahme der Kationäquivalentsumme} = \text{Zunahme der Anionäquivalentsumme} = \frac{\text{Gewichtszunahme} - (\text{Zunahme der } Ag^{+}\text{-Äquivalente}) \cdot (107{\cdot}88 - 100{\cdot}3)}{227{\cdot}22}.$$

Die Äquivalentgewichte für Ag^+, Hg^{2+} und HgJ_2 sind mit den Zahlenwerten 107·88, 100·3 und 227·22 eingesetzt. Die Zunahme der Kationäquivalentsumme vermindert um die Änderung des Ag^+-Äquivalentgehaltes ergibt alsdann die Änderung des Hg^{2+}-Äquivalentgehaltes.

Die Änderung der Kationäquivalentsumme in den einzelnen Teilsystemen ist überraschend. Die Annahme einer echten Diffusion von Jodionen kommt nicht in Frage, wie aus den Überführungsversuchen von KETELAAR und aus einem eigenen Versuch mit besonders großem Stromdurchgang zu entnehmen ist; der relative Leitfähigkeitsanteil der Jodionen ist unter 10^{-3}. Ferner ergibt die Verallgemeinerung der Theorie der vorstehenden Arbeit bei nicht zu vernachlässigender Jodionbeweglichkeit eine Wanderung von Jodionen in gleicher Richtung wie für die rascheren Ag^+-Ionen (Wirkung eines Diffusionspotentials), also gerade entgegengesetzt dem experimentellen Befund.

Eine Wanderung des elektroneutralen Moleküls HgJ_2 im Kristallinneren ist wegen der räumlichen Größe ganz außerordentlich unwahrscheinlich. Herr Prof. W. JANDER (Frankfurt a. M.) verwies uns aber auf die Möglichkeit eines HgJ_2-Transportes über die Gasphase. Aus den Messungen von K. STELZNER und G. NIEDERSCHULTE[1]) sowie J. RINSE[2]) extrapoliert sich ein Sättigungsdruck an HgJ_2 von etwa 10^{-2} mm Hg für 65° C. Trotz dieses geringen Druckes und trotz des geringen Querschnittes des Gasraumes[3]) erfolgt tatsächlich bei der großen Versuchsdauer ein Transport an HgJ_2 über die Gasphase, wie aus einem Blindversuch (HgJ_2-Pastille + AgJ-Pastille ohne unmittelbaren Kontakt) bei höherer Temperatur (130° C), aber entsprechend kürzerer Zeit (3 Tage) deutlich zu ersehen war. Infolge dieser Störung

[1]) STELZNER, K. und NIEDERSCHULTE, G., Verh. dtsch. physik. Ges. **7** (1905) 159. [2]) RINSE, J., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47** (1928) 33. [3]) Die einzelnen Systeme zu je vier Zylindern waren durch Glasstäbe mit Federn fest aneinander gepreßt, wobei ein äußeres dicht anliegendes Glasrohr als Führung diente (Gasatmosphäre 1 Atm. N_2).

kann die theoretisch geforderte Konstanz der Kationäquivalentsumme in den einzelnen Teilsystemen experimentell nur näherungsweise bestätigt werden.

Nachfolgend sei noch die Größe des Umsatzes an sich besprochen und mit den Aussagen der theoretischen Berechnung verglichen. Aus den Daten der Tabelle 1 für den Ag^+-Umsatz ergibt sich die durch Gleichung (15) der vorangehenden Arbeit definierte Reaktionskonstante:

$$k\,(\text{exp.}) = 2{\cdot}1 \cdot 10^{-11}\ \text{Äquiv.} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}. \quad (1)$$

Zur theoretischen Berechnung der gleichen Größe ist die Gleichung (14) der vorangehenden Arbeit in ihrer zweiten Form anzuwenden. Von J. A. A. KETELAAR[1]) werden für die Ag_2HgJ_4-Phase von ganzzahlig stöchiometrischer Zusammensetzung für 65° C folgende Daten angegeben: Gesamtleitfähigkeit: $\varkappa = 1{\cdot}44 \cdot 10^{-3}$ Ohm^{-1} · cm^{-1}; Überführungszahlen: $\mathfrak{n}_{Ag} = 0{\cdot}94$; $\mathfrak{n}_{Hg} = 0{\cdot}06$. Da die Kationen im wesentlichen unregelmäßig in die Lücken zwischen die Jodionen eingelagert sind, ist anzunehmen, daß auch bei Abweichungen von den angegebenen formelmäßigen Zusammensetzungen (AgJ- oder HgJ_2-Überschuß) keine größenordnungsmäßigen Änderungen der Werte für $\varkappa$ und $\mathfrak{n}$ auftreten. Für das Konzentrationsverhältnis $(\tilde{c}_{Ag^+} + \tilde{c}_{Hg^{2+}}) : \tilde{c}_{Hg^{2+}}$ ist der Zahlenwert 2 zu setzen. Somit bleibt als einzige noch zu ermittelnde Größe die Differenz der chemischen Potentiale $\tilde{\mu}_{AgJ}$. Hierzu wurde folgende Kette aufgebaut und deren EMK E gemessen:

Pt	J_2	Gemenge der Phasen $AgJ + Ag_2HgJ_4$	Ag_2HgJ_4	Gemenge der Phasen $Ag_2HgJ_4 + HgJ_2$	J_2	Pt

Da in den Jodzylindern Elektronenleitung stattfindet, in der AgJ- und Ag_2HgJ_4-Phase jedoch im wesentlichen Ag^+-Leitung, finden bei Durchgang von 1 Faraday (positiver Strom in der Kette von links nach rechts) folgende Umsetzungen statt:

1. Elektrode links: $AgJ\,(\tilde{\mu}''_{AgJ}) \rightarrow Ag^+ + {}^1/_2\,J_2\,(\text{fest}) + e^-$.

2. Ionenwanderung (näherungsweise unter Vernachlässigung des Hg^{2+}-Anteiles von etwa 6%): $Ag^+\,(\text{links}) \rightarrow Ag^+\,(\text{rechts})$.

3. Elektrode rechts: $Ag^+ + {}^1/_2\,J_2\,(\text{fest}) + e^- \rightarrow AgJ\,(\tilde{\mu}'_{AgJ})$.

In Summa ergibt sich:

$$AgJ\,(\tilde{\mu}''_{AgJ} \rightarrow AgJ\,(\tilde{\mu}'_{AgJ}).$$

[1]) KETELAAR, J. A. A., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 327.

Gleichsetzung von elektrischer Arbeitsleistung ($E \cdot F$) und der Änderung des gesamten thermodynamischen Potentials ergibt:

$$\tilde{\mu}''_{AgJ} - \tilde{\mu}'_{AgJ} = E \cdot F. \quad (2)$$

Unter mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen[1]) (Veränderung des Mengenverhältnisses der Phasen $AgJ + Ag_2HgJ_4$ bzw. $Ag_2HgJ_4 + HgJ_2$ innerhalb des von A. STEGER angegebenen Heterogenitätsbereiches) wurde erhalten: $E = 0{\cdot}011$ bis $0{\cdot}012$ Volt[1]). Somit folgt:

$$\tilde{\mu}''_{AgJ} - \tilde{\mu}'_{AgJ} = 0{\cdot}011 \cdot 96500 \text{ Joule} = 0{\cdot}011 \cdot 96500 \cdot 10^7 \text{ erg.} \quad (3)$$

Gleichung (14) der vorangehenden Arbeit ergibt mit vorstehenden Zahlen:

$$k\,(\text{ber.}) = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-11} \text{ Äquiv.} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}. \quad (4)$$

Die Übereinstimmung von gefundenem und berechnetem k ($2{\cdot}1 \cdot 10^{-11}$ gegen $1{\cdot}9 \cdot 10^{-11}$) ist unter Berücksichtigung aller Näherungsannahmen überraschend gut und kann als Bestätigung der theoretischen Formelentwicklung gelten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung eines Sachkredits und die Erteilung eines Forschungsstipendiums an den einen von uns (KOCH).

[1]) Wegen des hohen Widerstandes der Jodphase mußte ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer ($5 \cdot 10^{-11}$ A) als Nullinstrument der Kompensationsschaltung benutzt werden. — In einem besonderen Blindversuch wurde festgestellt, daß die symmetrische Kette $Pt \mid J_2 \mid Ag_2HgJ_4 \mid J_2 \mid Pt$ eine EMK unter 1 mV gibt, wodurch zugleich die Reproduzierbarkeit der in dieser Kette vorhandenen Einzel-Phasengrenzpotentiale gezeigt wird.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von K. WIRTZ

„Über die Abschätzung des Gleichgewichtes von Austauschreaktionen mit Deuterium bei Beteiligung vielatomiger Moleküle" Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 121 sind in der Zusammenfassung auf S. 140 in Ziffer 2 die angegebenen Zahlenwerte verdruckt worden. Die betreffende Stelle muß, wie aus den auf S. 136 angegebenen Resultaten hervorgeht, richtig heißen:

2. Für den Austausch Aceton—Wasser ist für die Substitution des ersten H-Atoms im Aceton der experimentelle Verteilungsquotient $V = \frac{D/H \text{ im Aceton}}{D/H \text{ im Wasser}} = 0{\cdot}87$ bei Zimmertemperatur, $0{\cdot}7$ bei 80° C beobachtet worden.

Wir finden $V = 0{\cdot}88$ bzw. $0{\cdot}84$, d. h. übereinstimmend mit dem Experiment eine Anreicherung des Deuteriums beim Wasser.

In derselben Abhandlung lies auf S. 132, Zeile 9 von unten $h/2$ anstatt $h\nu/2$.

(Vorläufige Mitteilung.)

Der thermische Zerfall des Fluoroxyds F_2O_2.

Von

P. Frisch und H.-J. Schumacher.

(Eingegangen am 27. 10. 36.)

Im Verlaufe von Untersuchungen über das kinetische und photochemische Verhalten der Fluoroxyde stellten wir fest, daß das F_2O_2 in homogener, monomolekularer Reaktion nach einer Gleichung 1. Ordnung zerfällt. Wir haben zwischen den Temperaturen $-25°$ und $-60°$ C gearbeitet.

Die Zerfallsgeschwindigkeit läßt sich durch die Gleichung darstellen:

$$-\frac{d[F_2O_2]}{dt} = 10^{12{\cdot}4} \cdot 10^{-\frac{17\,000}{4{\cdot}57 \cdot T}} \cdot [F_2O_2].$$

Wir stellten durch spektroskopische und chemische Untersuchungen fest, daß die Gase, in die das F_2O_2 zerfällt, nicht, wie von anderer Seite angegeben wurde[1]), FO, sondern ein äquimolekulares Gemisch von F_2 und O_2[2]) sind. Das FO scheint hiernach analog dem ClO, wenn überhaupt existierend, so doch nur eine sehr kurze Lebensdauer zu haben[3]).

[1]) Ruff, O. und Menzel, W., Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 204; **217** (1934) 85; Z. angew. Chem. **46** (1933) 740. [2]) Frisch, P. und Schumacher, H.-J., Z. anorg. allg. Chem. im Druck. [3]) Herr Ruff hat auf der Naturforschertagung in Dresden, wie aus dem Bericht in der Z. angew. Ch. **42** (1936) 164 hervorgeht, über das FO im Sinne der früheren Veröffentlichungen mit Menzel geredet. Am 1. 10. haben wir Herrn Menzel und am 7. 10. Herrn Ruff von dem Inhalt unserer Arbeit in der Z. anorg. allg. Chem., in der nachgewiesen wird, daß das Gas, das bisher für FO gehalten wurde, ein Gemisch von F_2 und O_2 ist, in Kenntnis gesetzt. In dem am 5. 11. in den Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 181 erschienenen Dresdener Vortrag fehlt in der Tabelle der Oxyde der 6. Gruppe bereits das FO, ferner steht S. 191: „O_2F_2 . . . bildet, sobald ihm Gelegenheit gegeben ist, sich auf $> 50°$ zu erwärmen, ein farbloses Gas, das wir zunächst als FO angesprochen haben, sich aber, wenn es verflüssigt worden ist, genau wie eine entsprechende Sauerstoff-Fluor-Mischung verhält." Ein Hinweis auf unsere Arbeit fehlt.

Frankfurt am Main, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Oktober 1936.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 36. 1200.

Über die Spektren von adsorbiertem Porphyrin.

Von

Fritz Bandow.

(Aus der Medizinischen Klinik der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 36.)

Die Absorptions- und Fluorescenzspektren von adsorbierten Porphyrinen werden an organischen und anorganischen Grundstoffen untersucht. Es wird gezeigt, daß dieselben Spektralformen auftreten wie in Lösungen; ihre Ausbildung hängt hauptsächlich von der Natur des Adsorbers ab, aber auch von dem Lösungsmittel, aus dem die Adsorption erfolgt.

Die ersten Beobachtungen über die Spektren von adsorbiertem Porphyrin bezogen sich auf biologische Grundstoffe (besonders Knochen und Schalen von Vogeleiern). Es schien wünschenswert, eine umfassende, planmäßige Untersuchung auf diesem Gebiet anzusetzen. Diese haben wir vor einigen Jahren begonnen und haben unsere Ergebnisse in zwei Arbeiten niedergelegt, die bereits einen guten Überblick ermöglichten. Es gelang uns nämlich zu zeigen, daß die Spektren von adsorbiertem Porphyrin sich im allgemeinen nicht erheblich von den Spektren in Lösungen unterscheiden. Nachdem Klaus in der ersten Arbeit eine allgemeinere Übersicht über eine Reihe sehr verschiedenartiger Adsorber gegeben hatte[1]), konnten wir die Grundzüge unserer Anschauungen an den Gelatine„phosphoren" eingehend entwickeln, da die Durchsichtigkeit der Gelatineschichten die Ausmessung der Absorptionsspektren erleichtert[2]). Inzwischen haben wir unsere Ergebnisse weiter vervollständigt. Wir haben an neuen Adsorbern vor allem noch Aluminiumoxyd und verschiedene Silicate hinzugenommen. Dabei war zum Teil ein praktischer Gesichtspunkt leitend: Diese Stoffe werden in zunehmendem Maße und mit großem Erfolg zur Trennung biologischer Farbstoffgemische (z. B. im Harn) angewandt; hierfür ist es wichtig, die optischen Eigenschaften der besonders interessierenden Porphyrine genau zu kennen. Außerdem eignen sich die Porphyrine gut zu einer

[1]) Klaus, E. J., Diss. Freiburg i. Br. 1934. [2]) Bandow, F. und Klaus, E. J., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **238** (1936) 1.

allgemeineren Untersuchung des Einflusses der Adsorption auf die optischen Eigenschaften des adsorbierten Stoffes; denn sie haben ein gut bestimmbares, verhältnismäßig strukturreiches Absorptions- und Fluorescenzspektrum, das zugleich in starkem Maße von der Art des Lösungsmittels, besonders von der Wasserstoffionenkonzentration, abhängt. Rein technisch ist es günstig, daß die Porphyrinfluorescenz- und -phosphorescenz im roten und gelben Spektralbereich liegt, denn hier treten die häufig nicht ganz vermeidbaren „Eigenluminescenzen" des Grundmateriales zurück; auch ist die Porphyrinfluorescenz sehr kräftig. Es kommt hinzu, daß diese Farbstoffe chemisch sehr gut bekannt sind, besonders durch die Arbeiten von HANS FISCHER und seinen Schülern.

Im Rahmen der umfangreichen optischen Untersuchungen, die im Institut von Herrn Geheimrat FISCHER durch Herrn Dozent STERN mit mehreren Mitarbeitern an zahlreichen verschiedenen Porphyrinen und verwandten Stoffen durchgeführt werden, sind jetzt auch Ergebnisse an adsorbiertem Porphyrin mitgeteilt worden, die sehr gut mit unseren zusammenpassen[1]). Doch ist der experimentelle Stoff in der im Mai 1936 eingereichten Arbeit in dieser Hinsicht noch geringer als in unserer Arbeit über Gelatinephosphore, in der auch die Verallgemeinerung für andere Grundstoffe ausdrücklich betont ist; auch in der Ordnung und Deutung der Befunde gehen STERN und DEŽELIĆ in der Richtung, die hier zur Erörterung steht, nicht so weit, wie es Klaus und mir unter eingehender experimenteller Begründung möglich war; obwohl von Herrn STERN nicht angeführt, ist unsere Arbeit im Januar 1936 erschienen und Herrn STERN ohne Zweifel bekannt. — Da sich also für einen Teil des Untersuchungsgebietes eine Übereinstimmung in den Zielen und in den Versuchsverfahren entwickelt hat, sehen wir uns veranlaßt, unsere inzwischen angesammelten Ergebnisse, soweit sie die Spektren der Porphyrine betreffen, hier mitzuteilen. Und zwar verzeichnen wir jetzt nur die Lage der Banden und einige Angaben über ihre Struktur und ihre gegenseitige Stärke. Die feinere, bereits weit vorgeschrittene Auswertung der Platten durch Photometrierung wird zusammen mit anderen Versuchsergebnissen, die schon vorliegen, aber noch vervollständigt werden sollen, bei späterer Gelegenheit besprochen werden.

Experimentelles.

Wir haben Ätioporphyrin I und einige andere reine Porphyrine, für deren Schenkung wir Herrn Geheimrat FISCHER bestens danken, und käufliches Hämatoporphyrin (Nordmarkwerke, Hamburg) untersucht, ferner auch einige aus biologischem Material selbst hergestellte Präparate. Es besteht im wesentlichen Übereinstimmung zwischen den Spektren der verschiedenen Porphyrine; von Lösungen ist dies lange bekannt und neuerdings von STERN eingehend untersucht worden[2]). Es sei noch ausdrücklich betont, daß Störungen, die auf unsere Schlüsse von Ein-

[1]) STERN, A. und DEŽELIĆ, M., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 347.

[2]) Eine Reihe von Arbeiten in Z. physik. Chem. (A) von **170** (1934) an.

fluß wären, bei dem gekauften Hämatoporphyrin durch etwaige Unreinheiten oder durch Unbeständigkeit nach unseren Versuchen nicht in Frage kommen.

Die Adsorber, die für unsere früheren Veröffentlichungen verwandt wurden, waren im allgemeinen nach den Verfahren behandelt worden, die für solche Farbstoffphosphore schon lange bekannt sind. Bei den inzwischen neu hinzugekommenen „Phosphoren" ist jede Temperatureinwirkung bei der Herstellung vermieden: sie erfolgt bei Zimmertemperatur durch Schütteln einer Porphyrinlösung mit dem Adsorber („Grundmaterial") oder auch durch Auftropfen der Lösung. Alle Präparate werden lufttrocken untersucht, zum Teil zu verschiedenen Zeiten nach der Herstellung. Auf Vorliegen von Eigenfluorescenz des Grundmateriales wurde geachtet; bei den meisten Präparaten mit nicht allzu geringer Farbstoffkonzentration ist sie gegen das Porphyrinleuchten vollkommen zu vernachlässigen.

Die Fluorescenzaufnahmen erfolgten meistens mit einem großen Dreiprismenspektrographen (GH der Firma Steinheil) bei 270 mm Objektivbrennweite auf Agfa-Spektral-Total-Rapid-Platten; Erregung mit Bogenlampe (Filter: Kupferoxydammoniaklösung). Die Lage der Absorptionsbanden wurde mit dem Gittermeßspektroskop nach Löwe-Schumm (Zeiß) festgelegt.

Zur Auswertung wurden die Platten mit einem Vergrößerungsapparat in 1·8facher Vergrößerung auf dem Meßtisch abgebildet, an dem ein Zeiger befestigt war; durch Verschieben des Meßtisches konnte der Zeiger auf die mitaufgenommenen Heliumlinien bzw. auf die Bandengrenzen oder -maxima des Fluorescenzspektrums eingestellt werden. Die Verschiebung war an einer feingängigen Spindel auf 0·01 mm genau ablesbar; doch wurde bei den Banden nur eine Ablesung auf 0·05 mm vorgenommen, da ihre Abgrenzung nicht feiner bestimmbar ist. Zur Veranschaulichung sei erwähnt, daß der Abstand der gelben und roten Heliumlinie (5876 und 6678 Å) auf der Platte rund 8·5 mm, der Abstand zwischen 6678 und 7065 Å 3 mm beträgt. Ein in manchen Einzelheiten merklich anderes Bild ergibt sich bekanntlich, wenn die Plattenschwärzung objektiv photometriert wird (vgl. unsere Kurven von Perutz-Peromnia-Platten in Arbeit 2). Dieser Unterschied zwischen dem Augenschein und dem objektiven Befund, der in sinngemäß gleicher Weise bei dem Vergleich der Absorption in spektroskopischer Beobachtung bzw. spektrophotometrischer Ausmessung zu beachten ist, ist für unsere jetzige Übersicht belanglos, zumal in allgemeinerer Hinsicht die beiden Beobachtungswege übereinstimmen. Dabei ermöglicht die okulare Ausmessung einen schnelleren Überblick und wurde auch von Stern angewandt; auf die Ergebnisse der Photometrierung werden wir, wie schon gesagt, später zurückkommen; dabei wird auch die absolute spektrale Verteilung der Emission mitgeteilt werden.

Die optischen Eigenschaften von Porphyrinlösungen.

Diese sind schon mehrfach beschrieben worden, so daß hier wenige Sätze genügen. Porphyrine verhalten sich in vielem wie Indikatoren. Sie zeigen in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration des Lösungsmittels drei verschiedene Spektralformen, die für die Absorption und Fluorescenz in Fig. 1 und 2 schematisch dargestellt sind, wie sie sich dem Auge ohne Photometrierung des

Spektrums oder des Spektrogramms darbieten[1]). Die drei Spektralformen nennen wir: stark sauer (sauer II), schwach sauer (sauer I) und alkalisch (bzw. neutral)[2]).

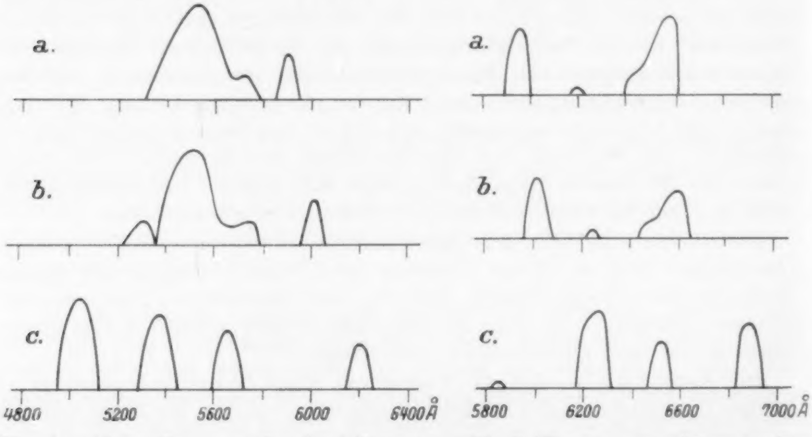


Fig. 1. Absorption von Porphyrinlösungen nach spektroskopischer Beobachtung. *a* stark saures Spektrum. *b* schwach saures Spektrum. *c* alkalisches (neutrales) Spektrum.

Fig. 2. Fluorescenzspektren von Porphyrinlösungen auf Agfa-Spektral-Total-Rapid-Platten bei okularer Ausmessung. *a* stark saures Spektrum. *b* schwach saures Spektrum. *c* alkalisches (neutrales) Spektrum.

Die Spektren von adsorbiertem Porphyrin.

In der folgenden Aufstellung haben wir die schon veröffentlichten Versuche mitberücksichtigt, soweit dies nach der Versuchstechnik zulässig ist, die anfangs noch nicht allen Anforderungen entsprach, die vom jetzigen Stande der Kenntnis aus zu stellen sind. Nicht mit angeführt sind die von anderen Verfassern gewonnenen, zum Teil

[1]) Wegen der Hauptbande der Absorption bei 4000 Å vgl. Bandow, F., Ber. naturforsch. Ges. Freiburg i. Br. **1936**. An Adsorbern untersuchen wir sie indirekt durch Aufnahme der Erregungsverteilung der Fluorescenz in einer Anordnung, die der bei einigen früheren Versuchen verwandten ähnlich ist (1, S. 18) und sich auch für undurchsichtige Pulver eignet.

[2]) Wir ziehen solche Bezeichnungen, die eine sachliche Aussage enthalten, den Ausdrücken „Dhéré I" usw. vor, wie sie von Borst und Königsdörffer (Untersuchungen über Porphyrie, Leipzig 1929) vorgeschlagen und auch von Stern übernommen wurden; dabei sind wir uns der Verdienste von Herrn Prof. Dhéré um die Erforschung der Fluorescenzspektren der Porphyrine voll bewußt. Die Bezeichnungen „sauer I und II" knüpften an Untersuchungen von Treibs (Liebigs Ann. Chem. **476** (1929) 1) an.

erheblich älteren Ergebnisse an rein biologischem Material; sie fügen sich in das Gesamtbild durchaus ein und nahmen in gewissem Sinne das Ergebnis der jetzt vorliegenden allgemeineren Untersuchung auf begrenzter experimenteller Grundlage schon vorweg.

Durch die Bezeichnungen *HP* = Hämatoporphyrin, *AP* = Ätioporphyrin I, *KP* = Koproporphyrintetramethylester (verschiedene Isomere) und *MP* = Mesoporphyrinester ist angegeben, für welche Farbstoffe Versuche von uns bisher durchgeführt sind[1]. Es ist nach aller bisherigen Kenntnis zu erwarten, daß in dieser Hinsicht eine ganz weitgehende Verallgemeinerung der Befunde möglich ist. Gewisse Unterschiede für die einzelnen Porphyrine sind insofern zu erwarten, als ihre Dissoziationsverhältnisse und damit die Übergänge der verschiedenen Spektralformen ineinander in verschiedener Weise von der Wasserstoffionenkonzentration abhängen (verschiedene Lage des isoelektrischen Punktes; vgl. die Untersuchungen von Fink und Hoerburger[2], und Stenger[3]); dies muß sich bei den Adsorbern, wenn wir mit unserer Auffassung recht haben, in geeigneten Fällen bemerkbar machen; die bisherigen Versuche reichen zur Beurteilung dieser Sonderfrage noch nicht aus.

Die Fluorescenzspektren haben wir viel häufiger untersuchen können als die Absorptionsspektren, weil für letztere eine weit höhere Farbstoffkonzentration am Adsorber erforderlich ist.

Zur Abkürzung der Darstellung haben wir im folgenden die Verteilung der gefundenen Spektren auf die drei Formen bereits vorgenommen und Zusätze nur in den Fällen gemacht, in denen Besonderheiten auftreten. In Fig. 3 und 4 sind einige Spektren von adsorbiertem Porphyrin wiedergegeben. — Die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Farbstoffmolekül bedingt eine verschieden gute Ausbildung der Spektraltypen und eine verschiedene Schärfe der Banden; lange bekannt ist z. B., daß die Porphyrinbanden in Äther besonders ausgeprägt sind; Stern berichtet über weitere Beispiele[4]. Solche Unterschiede finden sich auch im adsorbierten Zustand in starkem Maße; wir behandeln sie in einer späteren Arbeit

[1] Die Fluorescenzhelligkeit von adsorbiertem Porphyrin hat Fräulein E. Schnelle in unserem Laboratorium eingehend untersucht und wird darüber demnächst berichten (die Arbeit ist experimentell abgeschlossen und wird 1937 als Freiburger Dissertation erscheinen). [2] Fink, H. und Hoerburger, W., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **218** (1933) 181. [3] Stenger, M., Diss. Freiburg i. Br. 1935. [4] Stern, A. und Dežlić, M., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 347.

bei der photometrischen Auswertung unserer Platten; als Beispiel sei hier nur erwähnt, daß einige Silicate schärfere und reicher gegliederte Spektren liefern als Aluminiumoxyd.

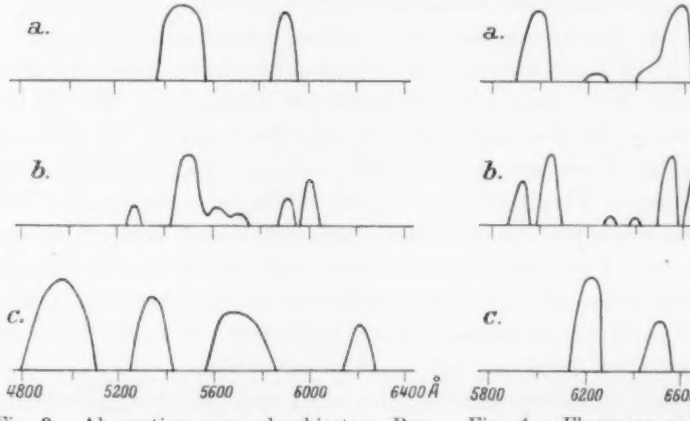


Fig. 3. Absorption von adsorbiertem Porphyrin nach spektroskopischer Beobachtung. *a* *HP*-Eisessig-Frankonit. *b* *HP*-Eisessig-Floridin. *c* *HP*-Alkohol-Aluminiumoxyd.

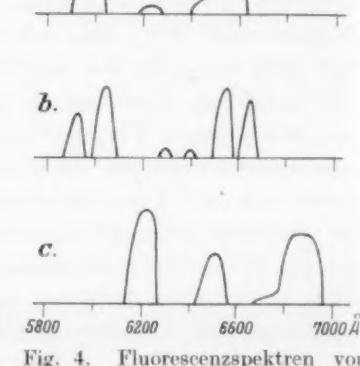


Fig. 4. Fluorescenzspektren von adsorbiertem Porphyrin auf Agfa-Spektral-Total-Rapid-Platten bei okularer Ausmessung. *a* *KP*-5% iges *HCl*-Aluminiumoxyd. *b* *HP*-Eisessig-Floridin. *c* *HP*-Alkohol-Aluminiumoxyd.

A. Organische Grundstoffe.

Gelatine (Arbeit 1 und 2 und neue Versuche). *HP*, *AP*, *KP*. Alkalische Spektren mit neutralen organischen Porphyrinlösungen, desgleichen mit wässerigen alkalischen und schwach sauren; mit starker *HCl* das stark saure Spektrum; mit schwächerer *HCl* und mit 0·1 norm. Citronensäure (2 cm³ Lösung auf 0·2 g Gelatine) Mischspektren, bei denen die Form „schwach sauer" beteiligt ist. Im alkalischen Spektrum ist die 6200-Bande überwiegend, ausgenommen einen *AP*-Eisessig-Gelatine-Phosphor, bei dem auch in der Absorption die Intensitätsreihenfolge von der gewöhnlichen abweicht (Beimischung des schwach sauren Spektrums?). Die mittlere Bande bei 6500 Å ist verschieden stark entwickelt (vgl. Arbeit 2); die verhältnismäßig schwache alkalische Gelbbande bei 5780 Å wurde in Gelatinephosphoren aus essigsaurer Lösung mehrfach beobachtet (*HP*, *AP*).

Prolin (Arbeit 1 und neue Versuche). *HP*. Da wir die Herstellung dieser Präparate noch nicht einheitlich durchführten, erhielten wir unregelmäßige Ergebnisse. Die Spektren ließen sich in

die drei bekannten Formen einteilen; doch war die Abhängigkeit vom benutzten Lösungsmittel zum Teil merkwürdig; es wurde z. B. bei Verwendung von stark salzsaurer Porphyrinlösung einmal ein überwiegend alkalisches Fluorescenzspektrum beobachtet.

Albumen ovi (Merck) (Arbeit 1 und neue Versuche). *HP*; alkalisches Spektrum mit alkoholischer und essigsaurer Lösung; 5780-Bande beobachtet.

Ornithindihydrochlorid: *HP*; stark sauer mit alkoholischer und essigsaurer Lösung.

Zucker, Stärke (Arbeit 1 und neue Versuche). *HP*, *AP*. Mit alkoholischen und essigsauren Lösungen treten die sauren Spektren auf. Die in Arbeit 1, S. 36 abgebildeten Spektren sind als Mischung von schwach sauer (überwiegend) und alkalisch aufzufassen. Das gegenseitige Verhältnis der beiden Spektren wechselt bei verschiedenen Präparaten. Mit Farbstofflösung in *KOH* ergibt sich das alkalische Spektrum. *AP* durch Schütteln aus Dioxan adsorbiert: schwach sauer.

Filtrierpapier: *HP*, 50%ige Essigsäure: alkalisch (überwiegend) und schwach sauer; *AP*, schwach *HCl*-haltiger Alkohol: die beiden sauren Spektren gemischt.

B. Anorganische Grundstoffe.

Gewöhnliche Herstellung der Adsorbate: 0·1 bis 1·0 g Adsorber mit 10 cm³ Farbstofflösung geschüttelt.

Aluminiumoxyd (reinst, wasserfrei; Merck): *HP*, *AP*, *KP*, *MP*. Stark sauer aus 5%iger *HCl*; 0·1 norm. Citronensäure; bei nachträglicher Behandlung mit *HCl* nach ursprünglicher Porphyrinadsorption aus organischer Lösung. Schwach sauer aus Eisessig (*KP*). Alkalisch aus: Dioxan[1]), Alkohol, Äther, *NaOH*-haltigem Alkohol; 0·1 norm. *NaOH*; Na_2HPO_4-Lösung. Mischung der beiden sauren Spektren: *AP* aus 5%iger *HCl* (schwach sauer überwiegend)[2]), *HP* aus schwach *HCl*-haltigem Alkohol (schwach sauer stark überwiegend); *MP* aus 5%iger *HCl* gehört wahrscheinlich auch hierher[2]). Mischung von schwach sauer und alkalisch: *HP* aus Eisessig (alkalisch stark überwiegend). — Wie bei Gelatine ist im alkalischen Spektrum die Entwicklung der 6500-Bande schwankend, aber in geringerem Umfang. Wie weit in Einzelfällen die Absorption des Fluorescenzlichtes

[1]) Firma Haardt, Düsseldorf; Dioxan wurde von Stern viel angewandt.

[2]) Es könnte sich möglicherweise auch um ein langwellig verschobenes, stark saures Spektrum handeln.

innerhalb der Schicht bei 6200 Å Einfluß hat, ist noch nicht untersucht. — Durch Waschung mit H_2O lassen sich stark saure Spektren in alkalischer Richtung verändern.

Bleicherde („Floridin" von H. Bensmann, Bremen; saures wasserhaltiges *Mg-Al*-Silicat[1]): *HP*, *AP*, *KP*, *MP*. Stark saure Spektren aus *HCl*; Mischspektren mit Überwiegen der schwach sauren Form aus Essigsäure und aus neutralen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Dioxan); *MP* aus Alkohol ergibt Überwiegen der stark sauren Form. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die Struktur der Spektren an Silicaten besonders gut ausgeprägt ist; das gilt z. B. für das Floridin. — Die kurzwellige Bande des sauren Spektrums ist manchmal recht schwach entwickelt, was ein Absorptionseinfluß sein könnte. — Eine mäßig starke Bande im kurzwelligen Gelb wurde mehrfach beobachtet (5780 Å; Adsorbat aus alkoholischer *HP*-Lösung; desgleichen *AP* aus Dioxan); sie kann nicht dem alkalischen Spektrum zugeordnet werden, wie es bei Gelatine geschah; denn die zugehörige stärkere Bande bei 6200 Å ist nicht vorhanden und kann auch nicht durch Absorption verdeckt sein. Trotz dieser noch ungeklärten Besonderheit ist die gegebene Einordnung der Spektren nicht zweifelhaft. — Bei Behandlung mit *HCl* tritt eine Gelbfärbung der Bleicherde wegen ihres Eisengehaltes ein, die aber die Beobachtung der Porphyrinspektren kaum behindert.

„Frankonit" (mit Säure behandelte Erde der Mineralwerke Kitzingen[1]): *HP*, *AP*. Aus organischen Lösungen die beiden sauren Spektren zu erhalten in verschiedenem Mischungsverhältnis. An einem sehr stark gefärbten Präparat (*AP* aus Dioxan, 20 mg Porphyrin an 1 g Adsorber angelagert) ist die Gelbbande des sauren Spektrums sehr schwach, was wohl durch Absorption des Fluorescenzlichtes bedingt ist.

Kaolin: *HP*; Mischung der beiden sauren Spektralformen; bei Adsorption aus Alkohol und Dioxan überwiegt das schwach saure Spektrum sehr.

Kieselgur: *HP*, Dioxan: Mischung von schwach sauer (überwiegend) und alkalisch.

Seesand (mit Säure gereinigt und geglüht, Merck): *HP*, Alkohol: schwach saures Porphyrinspektrum.

---

[1]) Koschara, W., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **239** (1936) 91.

Silicagel (Stern und Deželić[1])): Oktaäthylporphyrin aus ätherischer Lösung; Trocknung des Adsorbers im Hochvakuum. Das Spektrum des adsorbierten Porphyrins „gleicht dem in wässeriger Salzsäure"; außerdem wird eine schwache Bande bei 5780 Å festgestellt. Sie kann nach unserer Ansicht nicht dem alkalischen Spektrum (von Stern „Dhéré I" genannt) zugeordnet werden, da die Hauptfluorescenzbande dieses Spektrums fehlt; es sei auf die Besprechung unserer Ergebnisse an Floridin verwiesen. Angaben über das Absorptionsspektrum machen Stern und Deželić nicht.

Als zweites Adsorbat untersuchen Stern und Deželić Protoporphyrin an Eierschalen und finden im wesentlichen den Spektraltyp „Dhéré I" (= alkalisch bzw. neutral); sie folgern daraus, daß der Farbstoff in diesem Falle in molekularer fester Lösung vorliegt.

Na_2HPO_4, kristallisiert: *HP*, Alkohol. Die Emission liegt im Gebiet des alkalischen Spektrums, doch ist der langwellige Teil desselben stärker entwickelt, als es der gewöhnlichen Intensitätsverteilung entspricht.

Aluminiumsulfat (Präparationsweise nach Travniček[2])): Saure Spektren. Ein Präparat mit 7%iger *HCl* (*HP*) gab eine starke Bande bei 6600 Å, eine schwache bei 6250 Å. Dies könnte als (schwach) saures Spektrum aufgefaßt werden, wenn die kurzwellige Bande durch Absorption sehr stark geschwächt wäre. Die Verhältnisse sind bei diesem Grundmaterial, dessen Bearbeitung nicht leicht ist, noch nicht genügend geklärt.

Borsäure (Arbeit 1 und neue Versuche): Es wurde die bekannte, von Tiede angegebene Herstellungsweise angewandt, die zur Probe in verschiedener Richtung etwas verändert wurde. Es besteht eine noch nicht ausreichend untersuchte Abhängigkeit der Spektren von der Herstellungsweise und auch vom Alter des Phosphors. Ein *AP*-Eisessig-Phosphor zeigte einige Minuten und einige Stunden nach der Herstellung überwiegend ein schwach saures Spektrum; nach 3 Tagen trat bei schärferer Begrenzung der Banden das alkalische Spektrum hinzu; die äußere Beschaffenheit des Phosphors war inzwischen auch deutlich verändert. Ein anderes Präparat zeigte nur das alkalische Spektrum; und schließlich ist auf die von Klaus veröffentlichten Ergebnisse zu verweisen[3]), die eine Einordnung der

[1]) Stern, A. und Deželić, M., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 347. [2]) Travniček, M., Ann. Physik **17** (1933) 670. [3]) Klaus, E. J., Diss. Freiburg i. Br. 1934.

Spektren der Fluorescenz und der Absorption überhaupt nicht gestatten; bemerkenswert ist dabei die besonders weit in das langwellige Rot reichende Emission.

$CaS - CaSO_4$-Gemisch, geglüht: Es liegt bisher nur ein vereinzelter Versuch an einem Präparat vor, das vor mehreren Jahren als Calciumsulfidphosphor nach der bekannten Vorschrift von Lenard und Klatt hergestellt wurde. Mit *HP* aus organischer Lösung ergibt sich das alkalische Fluorescenzspektrum.

Ergebnis.

Unsere Zusammenstellung zeigt, daß die bisher untersuchten Stoffe sehr verschiedenartiger Natur sind; die Auswahl ist im einzelnen zum Teil durch nebensächliche Umstände bedingt worden. Doch läßt sich gerade wegen der starken Verschiedenheit der untersuchten Stoffe und bei der weitgehenden Ähnlichkeit des Hauptteiles der Ergebnisse die Hauptsache besonders klar und sicher ableiten; wir kommen auf Grund des inzwischen sehr vermehrten Versuchsmateriales zu denselben Schlußfolgerungen, die wir schon in der Arbeit über die Gelatinephosphore entwickelt hatten:

Die Absorptions- und Fluorescenzspektren der Porphyrine sind im adsorbierten Zustand im allgemeinen die gleichen wie in Lösungen; die Struktur des Farbstoffes und sein Ionisationszustand sind also durch den Einbau in das feste Grundmaterial nicht wesentlich verändert[1]). Die Abweichungen betreffen, von wenigen Sonderfällen abgesehen, besonders das gegenseitige Intensitätsverhältnis der Banden, das aber auch in Lösungen gewissen Schwankungen unterworfen ist. Die Spektralform, welche das Porphyrin am Adsorber zeigt, ist einmal durch die Eigenschaften des Farbstoffes gegeben; daher sind, wie schon oben erwähnt wurde, gewisse Unterschiede für passende Zusammenstellungen von Adsorber, Lösungsmittel und den verschiedenen Porphyrinen zu erwarten; doch treten diese Unterschiede für eine Gesamtbetrachtung als geringfügig zunächst zurück. Die Unterschiede in den Spektren des adsorbierten Porphyrins sind hauptsächlich durch die Natur des Adsorbers gegeben. Auch der starke Einfluß, den das bei der Herstellung der Adsorbate angewandte

[1]) Hierzu passen die Ergebnisse von Pringsheim und Vogels; nach Versuchen an verschiedenen Farbstoffen im adsorbierten Zustand schreiben sie die Fluorescenz den Farbstoffionen zu und fassen die Adsorptionskräfte als elektrostatische auf (Vogels, H., Thèse de Doctorat spécial, Brüssel 1935; Pringsheim, P. und Vogels, H., J. Chim. physique **33** (1936) 261).

Lösungsmittel hat, gehört jedenfalls hierher, indem das Lösungsmittel den Adsorber verändern kann, im allgemeinen wohl dadurch, daß es selbst in gewissem Umfange mitadsorbiert wird.

Welche Teile des Farbstoffmoleküls bei der Anlagerung an feste Stoffe beeinflußt werden, wird durch weitere Versuche zu klären sein. Einige Ansätze bringen STERN und DEŽELIĆ[1]). Wir glauben aus unseren Versuchen schließen zu können, daß die Ähnlichkeit zwischen dem Zustand des Farbstoffes in Lösung und am Adsorber eine sehr weitgehende ist, wenigstens soweit es sich um diejenigen Molekülteile bzw. Elektronenanordnungen handelt, welche für die Spektren bestimmend sind. Worin ferner im Feineren die Unterschiede zwischen dem „alkalischen" und dem „neutralen" Zustand des Porphyrins bestehen, ist noch nicht genau bekannt; sicher sind viele Adsorber den alkalischen Lösungsmitteln an die Seite zu stellen, andere wieder den neutralen Lösungsmitteln. Festzuhalten ist, daß der Unterschied zwischen dem alkalischen und neutralen Spektrum fraglich oder wenigstens sehr gering ist, wenn man zum Vergleich den großen Unterschied gegenüber den beiden sauren Spektralformen in Betracht zieht. — Wie es Besonderheiten in Lösungen durch die Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Lösungsmittel gibt, so ist es auch bei den Adsorbern, wofür in unserer Zusammenstellung Beispiele enthalten sind. Außerdem ist in manchen Fällen an zeitweilige oder bleibende Veränderungen des Porphyrins durch chemische Reaktionen zu denken. Wir haben früher gezeigt[2]), daß bei der gewöhnlichen Herstellung von Gelatinephosphoren bleibende Änderungen nicht auftreten, daß sie aber bei besonderer Erhitzung der Gelatine nachzuweisen sind.

Für eine weitere planmäßige Untersuchung dieses Gebietes wäre noch viel Sammelarbeit zu leisten, nachdem nunmehr die Grundzüge festgestellt sind. Insbesondere wäre noch die Frage von Bedeutung, wie das Verhalten der Adsorber gegenüber dem Porphyrin durch verschiedenartige Vorbehandlung (Waschung oder sonstige Reinigung) beeinflußt wird, ferner welche Mengen z. B. von HCl bei Al_2O_3 erforderlich sind, um den Umschlag der Spektren zu erreichen; es würde sich um eine „Titration" der festen Stoffe handeln. Überhaupt dürfte das Porphyrin als „Fluorescenzindikator" für feste Stoffe gut verwendbar sein und Vorteile gegenüber gewöhnlichen Farbindikatoren haben (geringere erforderliche Konzentration; geringere Störung durch Eigenfärbung des zu untersuchenden Stoffes). Eine besondere Frage ist die nach dem Einfluß der Trocknung, den wir erst wenig untersucht haben; in der Arbeit von Fräulein SCHNELLE[3]) sind wichtige Beiträge zu dieser Frage enthalten. Bei praktischen Aufgaben, z. B. der Farbstofftrennung und -untersuchung durch Adsorption, wird es sich im allgemeinen nicht um besonders getrocknete Präparate handeln.

Phosphorescenz: Das Nachleuchten der Porphyrinphosphore hat KLAUS mit einem selbst gebauten Phosphoroskop BECQUEREL-

[1]) STERN, A. und DEŽELIĆ, M., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 347.

[2]) BANDOW, F. und KLAUS, E. J., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **238** (1936) 1.

[3]) SCHNELLE, E., die Arbeit ist experimentell abgeschlossen und wird 1937 als Freiburger Dissertation erscheinen.

scher Art an einer Reihe sehr verschiedenartiger Präparate untersucht[1]). In vielen Fällen (Gelatine, Zucker, Eiweiß, Aminosäuren u. a., auch Borsäure) konnte er Nachleuchten von einigen $^{1}/_{100}$ bis zu einer ganzen Sekunde feststellen. Die Farbe stimmt für die Beobachtung ohne spektrale Zerlegung mit der Fluorescenzfarbe überein. Inzwischen haben wir bei einigen stark leuchtenden Phosphoren mit dem lichtstarken, geradsichtigen Luminescenzphotometer nach KÖNIG-MARTENS[2]) (SCHMIDT und HAENSCH) die Übereinstimmung von Fluorescenz- und Phosphorescenzspektrum quantitativ nachgewiesen[3]). Die Untersuchung der gebräuchlichen Adsorber (Aluminiumoxyd, Silicate) auf Nachleuchten ist vorbereitet; es sei hier z. B. auf die Arbeiten von KAUTSKY[4]) und von PRINGSHEIM und VOGELS[5]) verwiesen; doch wird der Zusammenhang unserer Ergebnisse mit der sonstigen Kenntnis über Farbstoffphosphore erst in einer späteren Arbeit besprochen werden.

Metallkomplexsalze: An einigen Beispielen haben wir uns davon überzeugt, daß auch durch Anlagerung leuchtfähiger Porphyrin-Metallkomplexsalze (Zink) Phosphore hergestellt werden können, die im Nachleuchten und im Leuchten während der Erregung im wesentlichen das gleiche Spektrum besitzen wie in Lösung[3]). Das in Lösung nicht fluoreszierende Kupferkomplexsalz des Hämatoporphyrins zeigt auch in Gelatine kein Leuchten.

Herrn Prof. Dr. H. BOHNENKAMP bin ich für die Bereitstellung der Mittel für meine Untersuchungen und für mannigfache Anregungen zu großem Dank verpflichtet. Ferner danke ich Herrn Dr. E. J. KLAUS, der auch an dem Fortgang der Versuche über unsere gemeinsame Arbeit hinaus nicht unbeteiligt ist. Schließlich ist der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung der wertvollen optischen Apparate zu danken.

[1]) KLAUS, E. J., Diss. Freiburg i. Br. 1934. [2]) Das Instrument wurde uns von dem PHILIPP-LENARD-Institut der Universität Heidelberg geliehen, wofür ich Herrn Prof. Dr. A. BECKER und Herrn Prof. Dr. F. SCHMIDT bestens danke. [3]) SAUER, A., die Arbeit ist experimentell abgeschlossen und wird 1937 als Freiburger Dissertation erscheinen. [4]) KAUTSKY, H., HIRSCH, A. und BAUMEISTER, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2053; **65** (1932) 401. [5]) VOGELS, H., Thèse de Doctorat spécial. Brüssel 1935. PRINGSHEIM, P. und VOGELS, H., J. Chim. physique **33** (1936) 261.

Über die $C-C$-Bindung im Hexaphänyläthan.

Kritische Bemerkungen zu Arbeiten von H. E. Bent und Mitarbeitern.

Von

Erich Hückel in Stuttgart.

(Eingegangen am 8. 10. 36.)

Nach Bent und Mitarbeitern soll für die Schwächung der $C-C$-Bindung im Hexaphenyläthan neben dem mit der Dissoziation verbundenen Gewinn an Resonanzenergie der Doppelbindungselektronen ein sterischer Effekt maßgebend sein. Seine Größe wollen jene Autoren u. a. aus Messungen der Hydrierungswärme bestimmt haben. Es wird gezeigt, daß ein solcher sterischer Effekt und etwaige andere Effekte sich von dem Resonanzeffekt experimentell nicht trennen lassen.

Bent und Mitarbeiter[1]) haben kürzlich Versuche angestellt, aus welchen sie Schlüsse über die Ursachen der Schwächung der $C-C$-Bindung im Hexaphenyläthan ziehen. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die Verminderung der Dissoziationsenergie des Hexaphenyläthans gegenüber derjenigen einer gewöhnlichen $C-C$-Bindung etwa zur einen Hälfte auf den Gewinn an Resonanzenergie der Doppelbindungselektronen in den Phenylen bei der Dissoziation zurückzuführen sei im Sinne der Theorien von Hückel[2]) und Pauling[3]), und etwa zur anderen Hälfte auf eine sterische Behinderung der Substituenten.

Ihre Schlußweise ist indessen zu beanstanden. Es genügt, dies an einem der von ihnen studierten Fälle zu zeigen. Bent und Cuthbertson[1]) haben z. B. die Hydrierungswärme der Reaktion

$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3+H_2 \rightarrow 2\,(C_6H_5)_3CH$$

gemessen und zu etwa 35 kcal gefunden. Hieraus wollen sie in folgender Weise auf den sterischen Anteil der Schwächung der $C-C$-Bindung schließen. Berechnet man die Energietönung der obigen Reaktion mit Hilfe der Bindungskonstanten[4]) auf Grund der Gleichungen $[R=(C_6H_5)_3C]$:

[1]) Bent, W. E., Cuthbertson, G. R., Dorfmann, M. und Leary R. E., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 165. Bent, H. E. und Cuthbertson, G. R., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 170; siehe auch Bent, H. E. und Ebers, E. S., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1242. [2]) Hückel, E., Z. Physik **83** (1933) 632. Siehe auch Trans. Faraday Soc. **30** (1934) Nr. 152, Part. 1, S. 40 und: Papers and Discussions of the International Conference on Physics. London 1934. Bd. II, S. 9. [3]) Pauling, L. und Wheland, G. W., J. chem. Physics **1** (1933) 362; **2** (1934) 482. [4]) Wir benutzen hier im Gegensatz zu Bent und Cuthbertson nicht die von Pauling

$$R_2 = 2\,R + 72{\cdot}7$$
$$H_2 = 2\,H + 102{\cdot}4$$
$$2\,R + 2\,H = 2\,RH - 187{\cdot}8$$

so wird $$R_2 + H_2 = 2\,RH - 12{\cdot}7\,^{1)}.$$

Demgegenüber ergab die Messung:

$$R_2 + H_2 = 2\,RH - 35.$$

Der Unterschied des aus den Bindungskonstanten berechneten und des beobachteten Wertes für die Hydrierungswärme:

$$-12{\cdot}7 + 35 = 22{\cdot}3$$

soll nach Bent und Cuthbertson die Schwächung der $C-C$-Bindung in R_2 durch sterische Einflüsse darstellen[2]). Da nach Messungen von Ziegler)[3]

$$R_2 = 2\,R + 11,$$

so ist die gesamte Schwächung der $C-C$-Bindung[4]):

$$72{\cdot}7 - 11 = 61{\cdot}7,$$

---

und Sherman angegebenen Werte (Pauling, L. und Sherman, J., J. chem. Physics **1** (1933) 607). Denn diese Werte beziehen sich nicht auf die Trennung der Moleküle in im Grundzustand befindliche C-Atome; vielmehr auf die Trennung in C-Atome, die sich in einem um 1 $V.\,e$ (= 23·054 kcal) höheren Zustand befinden. Pauling und Sherman haben seinerzeit die Bindungskonstanten auf um 1 $V.\,e$ angeregte C-Atome bezogen, weil sie annahmen, daß bei der Trennung der Bindungen die C-Atome in einen solchen Zustand übergehen. Wir wissen heute, daß dies nicht zutrifft. Man soll deshalb nicht die Pauling-Shermanschen Werte benutzen, sondern Werte, die sich auf die Trennung in im Grundzustand befindliche C-Atome beziehen, wie dies auch früher stets üblich war. Hierfür wird die Bindungskonstante der $C-C$-Bindung um $^1/_2 \cdot 23{\cdot}054$ und die der $C-H$-Bindung um $^1/_4 \cdot 23{\cdot}054$ kcal kleiner als von Pauling und Sherman angegeben. Diese Autoren geben an:

Bindungskonstante der $C-C$-Bindung: 3·65 $V.\,e$ = 84·2 kcal
Bindungskonstante der $C-H$-Bindung: 4·323 $V.\,e$ = 99·7 kcal.

Wir rechnen also mit den Werten: 72·7 kcal für $C-C$; 93·9 kcal für $C-H$. (Daß die Pauling-Shermanschen Werte die hier angegebene Bedeutung haben, ist aus der Arbeit selbst nicht ersichtlich, geht aber aus den früheren, dort zitierten Arbeiten Paulings hervor.)

[1]) Dieser Wert ist unabhängig davon, ob man die Pauling-Shermanschen oder unsere Werte benutzt, da es hier nur auf die Differenz $(C-C) - 2\,(C-H)$ ankommt. [2]) Auf Grund von Messungen Rossinis (Bur. Stand. J. Res. **13** (1934) 21, 189) der Verbrennungswärmen normaler höherer Kohlenwasserstoffe gelangen die Autoren zu dem Wert −7·91 statt −12·7 und damit zu etwa 27 statt 22 für den „sterischen Effekt". Diese Werte sehen sie als zuverlässiger an. Für die Schlußweise der Autoren ist dies ohne Bedeutung. [3]) Ziegler, K. und Ewald, L., Liebigs Ann. Chem. **473** (1929) 163. [4]) Hierfür ist es wesentlich, nicht mit den Werten der $C-C$-Bindungskonstante von Pauling und Sherman zu

und hiervon wäre, wenn die Deutung von Bent und Cuthbertson zuträfe,

$$61{\cdot}7 - 22{\cdot}3 = 39{\cdot}4$$

der Anteil der Schwächung der $C-C$-Bindung durch Gewinn an Resonanzenergie bei der Dissoziation[1]). Diese Schlußweise ist aber unhaltbar.

Die richtige Interpretation des Versuchsergebnisses ist vielmehr in folgender Weise vorzunehmen. Sei r der Anteil der Schwächung der $C-C$-Bindung durch Resonanz und δ der Anteil der Schwächung durch andere Einflüsse (etwa u. a. sterischer Natur) im Hexaphenyläthan; und seien r', δ' die entsprechenden Größen für die $C-H$-Bindung im Triphenylmethan, so lauten die Reaktionsgleichungen:

$$\begin{aligned}
&\text{Aus Experiment} && \text{Aus Bindungskonstanten} & \\
R_2 &= 2R + 11 &&= 2R + 72{\cdot}7 - (r+\delta) & (1)\\
H_2 &= 2H + 102{\cdot}4 &&= 2H + 102{\cdot}4 & (2)\\
2R + 2H &= 2RH - 148{\cdot}4\,^{2)} &&= 2RH - 187{\cdot}8 + (r'+\delta') & (3)\\
\hline
R_2 + H_2 &= 2RH - 35 &&= 2RH - 12{\cdot}7 - (r+\delta) + (r'+\delta') & (4)
\end{aligned}$$

Es folgt:

aus (1): $(r+\delta) = 61{\cdot}7$; aus (4): $(r+\delta) - (r'+\delta') = 22{\cdot}3$;
aus (3): $(r'+\delta') = 39{\cdot}4$.

Es würde also 22·3 nur dann den nicht durch Änderung der Resonanzenergie bedingten Anteil δ der Schwächung der $C-C$-Bindung darstellen, wenn $r = r' + \delta'$ wäre. Die Deutung von Bent und Cuthbertson schließt die unausgesprochene Voraussetzung ein, daß dies der Fall sei. Dies anzunehmen liegt aber kein Grund vor.

Man sieht vielmehr, daß man den Resonanzeffekt von den übrigen Einflüssen (u. a. sterischer Natur) experimentell nicht trennen kann. Denn es treten nur die Summen $(r+\delta)$, $(r'+\delta')$, nicht aber die Größen r, δ oder r', δ' einzeln auf. Man kann daher aus den experimentellen Daten nur die Gesamtschwächungen der Bindungen ableiten. Dies habe ich bereits in meiner Arbeit über die freien Radikale diskutiert[3]). Die Gesamtschwächung der $C-C$-Bindung im Hexaphenyläthan ist dabei um 22·3 kcal größer als die der $C-H$-Bindung im Triphenylmethan[4]). Dies ist die wirkliche Bedeutung der von Bent und Cuthbertson willkürlich als sterischer Anteil

rechnen. Über die Bedeutung und Zulässigkeit dieser Rechenweise zur Bestimmung der Schwächung der $C-C$-Bindung, siehe Hückel, E., Z. Physik 83 (1933) 632.

[1]) Mit 27 statt 22 würde man statt dessen etwa 35 erhalten. [2]) Aus (1), (2) und (4). [3]) Hückel, E., loc. cit. [4]) Bzw. um 27 kcal; siehe Anm. 1, S. 2.

der Schwächung der $C-C$-Bindung im Hexaphenyläthan interpretierten Größe.

Für diesen Unterschied in der Schwächung der genannten Bindungen lassen sich verschiedene Ursachen denken. Es könnte z. B. darauf zurückzuführen sein, daß die Struktur der $C-C$- und $C-H$-Bindung durch die Phenyle energetisch verschieden stark beeinflußt wird. Er könnte auch dadurch zustande kommen, daß die räumliche Anordnung der Phenyle im Hexaphenyläthan eine andere als im Triphenylmethan ist. Dies kann sowohl eine Abweichung des Gewinnes an Resonanzenergie r' von dem Gewinn r, als auch energetische Unterschiede bedingen, die theoretisch nicht durch den Resonanzeffekt erklärt werden können, sondern auf andersartigen, für die beiden Fälle verschiedenen Wechselwirkungen (etwa sterischer Art) der Substituenten beruhen. Es ist z. B. denkbar, daß im Hexaphenyläthan die vier Valenzen an den beiden mittleren C-Atomen nahe regulär tetraedrische Anordnung haben und die Phenyle so angeordnet sind, daß ihre Ringebenen die $C-C$-Achse in sich enthalten; während etwa im Triphenylmethan die drei $C-C$-Valenzen, mit denen die Phenyle an das zentrale C-Atom gebunden sind, so angeordnet sein könnten, daß sie die Kanten einer flachen Pyramide bilden, wobei jede der Ringebenen senkrecht auf der Ebene stehen könnte, welche durch die zugehörige $C-C$-Bindung und die $C-H$-Bindung bestimmt ist. In diesem Falle wäre $r' < r$ zu erwarten, weil bei diesen Anordnungen im Gegensatz zum Hexaphenyläthan bereits im Triphenylmethan eine Resonanzwechselwirkung zwischen den drei Phenylringen vorhanden wäre. Andererseits wären dann auch die Werte δ, δ' als voneinander verschieden zu erwarten. Dies sind alles rein hypothetische Erklärungsmöglichkeiten, die wir nur anführen, um zu zeigen, daß sich eine willkürfreie Deutung des Unterschiedes zwischen $(r + \delta)$ und $(r' + \delta')$ nicht geben läßt, und man ihn daher nicht einfach als sterischen Anteil der Schwächung der $C-C$-Bindung von Hexaphenyläthan interpretieren darf.

Dieselbe Schlußweise wie in dem hier besprochenen Beispiel wenden Bent und Mitarbeiter auch im Falle der Oxydation des Hexaphenyläthans und bei der Ausdeutung der Verbrennungswärmen des Hexaphenyläthans und Triphenylmethans an[1]). Es erübrigt sich daher, darauf einzugehen.

[1]) Sie finden hier Werte von 35 bis 36 kcal statt 27 im Falle der Hydrierung.

Zur Theorie des Magnetismus sogenannter Biradikale.

Von

Erich Hückel in Stuttgart.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 11. 36.)

Es wird eine quantentheoretische Deutung dafür gegeben, daß zwei Triphenylmethyle, die (nach Entfernung der entsprechenden *H*-Atome) in *p*, *p'* verbunden sind, eine diamagnetische Verbindung, solche, die in *m*, *m'* verbunden sind, aber eine paramagnetische Verbindung geben. Dabei muß es für die zweite Verbindung noch einen diamagnetischen Zustand geben, der dem paramagnetischen Zustand energetisch nahe benachbart ist. Der Grund für das unterschiedliche magnetische Verhalten der beiden Verbindungen liegt darin, daß die Eigenfunktion des höchsten, einfach besetzten, molekularen Elektronenzustandes des Triphenylmethyls in *m* verschwindet, in *p* hingegen nicht.

Die Untersuchungen von E. Müller und Mitarbeitern[1]) haben unter anderem folgendes ergeben:

Die Verbindung

C_6H_5, C_6H_5 > C — (Ring) *p* — *p'* (Ring) — C < C_6H_5, C_6H_5 (I)

ist diamagnetisch.

Hingegen ist die Verbindung

C_6H_5-C (C_6H_5) — (Ring) *m* — *m'* (Ring) — $C-C_6H_5$ (C_6H_5) (II)

paramagnetisch.

Den Unterschied des Verhaltens von (I) und (II) bringt E. Müller damit in Zusammenhang, daß sich (I) chinoid formulieren läßt (d. h. mit einer Doppelbindung zwischen den verbundenen Ringen), (II) hingegen nicht.

Wir wollen im folgenden eine quantentheoretische Begründung dieser Vermutung von Müller geben, und insbesondere den Fall (II)

1) Müller, E. und Müller-Rudloff, I., Liebigs Ann. Chem. 517 (1936) 134.

näher diskutieren, in dem ganz besondere Verhältnisse vorliegen. Diese kommen in der von MÜLLER[1]) unter Bezugnahme auf HUND gegebenen Darstellung nicht zum Ausdruck.

Wir gehen aus von der Elektronenkonfiguration des Triphenylmethyls und beschreiben diese mittels der Methode der molekularen Elektronenzustände[2]). In dieser werden die Eigenfunktionen eines molekularen Elektronenzustandes k der $[p]_h$-Elektronen[3]) dargestellt in der Form:

$$\chi^{(k)} = \sum_f a_f^{(k)} \psi_f ,$$

wo ψ_f die Eigenfunktion im Hartreefeld bei einem C-Atom C_f ist, wenn die Überdeckung der Atomfelder aufgehoben gedacht ist. Zu jedem Elektronenzustand k gehört eine Wechselwirkungsenergie

$$W^{(k)} = \alpha - \varrho^{(k)}\beta,$$

wo α das sogenannte COULOMBsche Integral und β das sogenannte Resonanzintegral zwischen benachbarten Atomen ist. Die Zahlenkoeffizienten $\varrho^{(k)}$, sowie die Koeffizientenschemata $a_f^{(k)}$ bestimmen sich in der loc. cit. angegebenen Weise aus einem Säkularproblem.

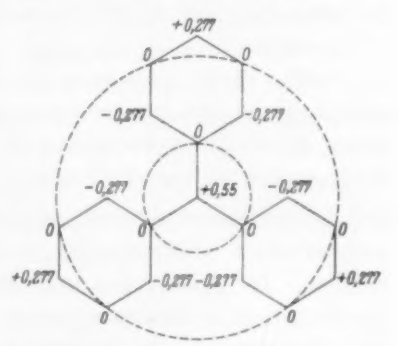
Im Falle des Triphenylmethyls mit 19 C-Atomen erhält man 19 molekulare Elektronenzustände mit den Resonanzenergien:

Zustand Nr.	Resonanzenergie	
(1)	$R^{(1)} = -\sqrt{4+\sqrt{3}}\,\beta$	$= -2.390\,\beta$
(2), (3)	$R^{(2)} = R^{(3)}$	$= -2\,\beta$
(4)	$R^{(4)} = -\sqrt{4-\sqrt{3}}\,\beta$	$= -1.507$
(5), (6), (7), (8), (9)	$R^{(5)} = R^{(6)} = R^{(7)} = R^{(8)} = R^{(9)}$	$= -\beta$
(10)	$R^{(10)}$	$= 0$
(11), (12), (13), (14), (15)	$R^{(11)} = R^{(12)} = R^{(13)} = R^{(14)} = R^{(15)}$	$= +\beta$
(16)	$R^{(16)} = +\sqrt{4-\sqrt{3}}\,\beta$	$= +1.507\,\beta$
(17), (18)	$R^{(17)} = R^{(18)}$	$= +2\,\beta$
(19)	$R^{(19)} = +\sqrt{4+\sqrt{3}}\,\beta$	$= +2.390\,\beta$.

[1]) MÜLLER, E. und BUNGE, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 2168; dort Literaturangaben über die übrigen Arbeiten. [2]) Vgl. hierzu: HÜCKEL, E., Z. Physik **70** (1931) 242; **76** (1932) 628; **83** (1933) 632. [3]) $[p]_h$-Elektronen sind solche, deren Eigenfunktionen antisymmetrisch in bezug auf die Ebene des Moleküls sind. Es sind diejenigen Elektronen, die den zweiten Strichen der Doppelbindungen zuzuordnen sind.

Den Grundzustand des Radikals erhält man durch doppelte Besetzung aller Zustände (1) bis (9) mit paarweise entgegengesetztem Elektronenspin, und einfache Besetzung des Zustandes (10) mit der Resonanzenergie $R = 0$. Diesem Zustand kommt kein magnetisches Bahnmoment zu. Infolge des ungepaarten Spins des einen in diesem Zustand befindlichen Elektrons ist der Grundzustand des Radikals paramagnetisch und besitzt den Spin $s = {}^1/_2$.

Von ausschlaggebender Bedeutung für das magnetische Verhalten von (I) und (II) ist die zum höchsten, einfach besetzten, Zustand gehörige molekulare Eigenfunktion $\chi^{(10)}$. Das zugehörige Koeffizientenschema ist aus der folgenden Figur ersichtlich; die angeschriebenen Zahlen sind dabei die Werte der Koeffizienten $a_f^{(10)}$ für die 19 C-Atome.



Koeffizienten der Eigenfunktion des höchsten, einfach besetzten, molekularen Elektronenzustandes im Triphenylmethyl.

Von den (schematisch als Kreise) eingezeichneten Knotenflächen verläuft also eine durch die an das zentrale C-Atom gebundenen C-Atome und die andere durch die zu letzteren in m-Stellung befindlichen C-Atome. Diese letztere Tatsache ist, wie wir sehen werden, für die Elektronenkonfiguration und das magnetische Verhalten von (II) von besonderer Bedeutung.

Verbinden wir nun zunächst zwei Triphenylmethyle (natürlich nach Entfernung der entsprechenden H-Atome) in p, p'-Stellung, so gelangen wir zu (I), also einem Molekül mit $2 \cdot 19 = 38$ C-Atomen und ebensovielen $[p]_h$-Elektronen. Die molekularen Elektronenzustände könnten nach demselben Verfahren wie diejenigen des Triphenylmethyls berechnet werden. Indessen haben wir es für das folgende nicht nötig, diese immerhin etwas langwierige Berechnung wirklich durchzuführen. Denn was wir brauchen, übersieht man auch ohne die Rechnung: Die Resonanzenergien der entstehenden 38 Elektronenzustände müssen wieder paarweise symmetrisch zum Werte Null liegen. Dabei entsprechen jedem der bindenden Zustände (1) bis (9) mit negativer Resonanzenergie jetzt je zwei Zustände mit ebenfalls negativer Resonanzenergie. Von einem solchen

Paar hat der energetisch tieferliegende Zustand eine Eigenfunktion, die gerade, der andere, energetisch höher liegende, Zustand eine Eigenfunktion, die ungerade in bezug auf die zur Mitte der p, p'-Bindung senkrechte Ebene ist[1]). Ganz entsprechendes gilt von den Zuständen, die aus den lockernden Zuständen (11) bis (19) des Triphenylmethyls entstehen. An Stelle des einen Zustandes (10), dem die Resonanzenergie Null zukommt, treten jetzt zwei Zustände (p, p' 19), (p, p' 20) mit zum Werte Null symmetrischen Resonanzenergien. Der Zustand mit negativer Resonanzenergie hat eine in bezug auf die genannte Ebene gerade, der mit positiver Resonanzenergie eine ungerade Eigenfunktion. Um den Grundzustand des Moleküls zu erhalten, hat man zunächst die den neun Zuständen (1) bis (9) entsprechenden 18 Zustände (p, p' 1) bis (p, p' 18) je doppelt zu besetzen; dabei ist die Hälfte dieser insgesamt bindenden Zustände zwischen den p, p'-ständigen C-Atomen bindend, die andere Hälfte lockernd[1]). Die Spins der so untergebrachten 36 Elektronen müssen dabei paarweise entgegengesetzt gerichtet sein.

Im letzten, (10) entsprechenden bindenden Zustand (p, p' 19) ist das letzte Elektronenpaar mit entgegengesetzten Spins unterzubringen. Im ganzen hat man damit $9+1=10$ Elektronenpaare mit gerader, und 9 Elektronenpaare mit ungerader Eigenfunktion. Die Zahl der zwischen p, p'-bindenden Elektronenpaare ist also um Eins größer als die der dort lockernden. Dem entspricht es, daß für (I) die chinoide Schreibweise mit einer Doppelbindung zwischen den p, p'-C-Atomen möglich ist.

Die gesamte Resonanzenergie der Verbindung (I) wird um ein beträchtliches tiefer liegen als die zweier Triphenylmethyle. Denn erstens rückt durch die Verbindung der beiden Molekülhälften der Termschwerpunkt der Zustände (p, p' 1) bis (p, p' 18) tiefer als derjenige der Zustände (1) bis (9); und zweitens entsteht aus dem nicht bindenden Zustand (10) ein doppelt besetzter bindender Zustand (p, p' 19). Es findet also (in inkorrekter Sprechweise) gewissermaßen eine innermolekulare „Absättigung" der Radikalvalenzen durch die

[1]) Ein Teil von diesen Paaren der Zustände ergibt sich bei dem benutzten Näherungsverfahren als entartet, d. h. von gleicher Energie. Es sind das diejenigen Zustandspaare, die solchen Eigenfunktionen des Triphenylmethyl entsprechen, welche an den p- bzw. p'-Atomen verschwinden. Dieser Teil ist weder lockernd noch bindend zwischen p, p'.

beiden Phenylringe hindurch statt. Das letzte Elektronenpaar bindet aber nur schwach, woraus sich vermutlich der biradikalartige Charakter von (I) erklärt.

Der Grundzustand des Moleküls (I) ist diamagnetisch, vorausgesetzt, daß die ebene Anordnung des Moleküls die stabile ist, was für tiefe Temperaturen der Fall sein muß. Auf das mögliche Verhalten bei höheren Temperaturen, wo die ebene Anordnung nicht voll gewahrt bleiben wird, gehen wir im Zusammenhang mit der entsprechenden Frage bei (II) ein.

Bei der Verbindung (II), in welcher die beiden Triphenylmethyle (nach Entfernung der entsprechenden H-Atome) in m, m' verbunden sind, gilt bezüglich der (1) bis (9) entsprechenden bindenden Zustände (m, m' 1) bis (m, m' 18) das ganz entsprechende wie bei (I). Es sind also in diesen 18 Zuständen 18 Elektronenpaare mit je entgegengesetzten Spins unterzubringen. Die Hälfte dieser insgesamt bindenden Paare bindet, die andere lockert zwischen den m, m'-Atomen[1]). Für das (10) entsprechende Zustandspaar (m, m' 19) (m, m' 20) liegen nun aber hier die Verhältnisse in charakteristischer Weise anders als bei (I). Denn die zu (10) gehörige Eigenfunktion verschwindet in m bzw. m' (siehe Fig. 1).

Es gehen jetzt aus dem Zustand (10) zwei — soweit das Näherungsverfahren reicht — entartete Zustände (m, m' 19), (m, m' 20) mit der gleichen Resonanzenergie Null hervor; von diesen ist der eine in bezug auf die Ebene, die in der Mitte der C_m—$C_{m'}$-Bindung zu dieser senkrecht steht, gerade, der andere ungerade. Diese Zustände haben die gleiche Energie. Denn zwischen den Atomen C_m—$C_{m'}$ tritt keine Resonanz auf, weil bei ihnen die Eigenfunktion von (10) verschwindet[2]).

In diesen beiden Zuständen kann nun das letzte Elektronenpaar, wie wir sehen werden, auf vier Weisen untergebracht werden. Keine von diesen Weisen ergibt aber eine Bindung zwischen C_m, $C_{m'}$ durch

[1]) Ein Teil von ihnen ist dort wieder weder bindend noch lockernd; solche Zustände treten paarweise auf. Vgl. die vorige Anmerkung. [2]) Es können ferner an diesen Zuständen keine anderen Zustände als die Zustände (10) der getrennten Triphenylmethyle beteiligt sein. Denn die Resonanz des Zustandes (10) eines Triphenylmethyls mit allen Zuständen des anderen Triphenylmethyls verschwindet, und die Eigenfunktionen innerhalb eines Triphenylmethyls sind orthogonal.

Resonanz. Es gibt also ebensoviele Elektronenpaare, die zwischen C_m, $C_{m'}$ binden, wie solche, die dort lockern, und außerdem eines, das im ganzen sowohl als auch zwischen C_m, $C_{m'}$ weder bindet noch lockert. Dem entspricht es, daß eine Schreibweise mit Doppelbindungen ohne das Auftreten zweier freier Valenzen nicht möglich ist; und daß auch keine Biradikalformel mit einer Doppelbindung zwischen C_m, $C_{m'}$ möglich ist. Es kann also gewissermaßen eine innermolekulare „Absättigung" der Radikalvalenzen durch die beiden Phenylringe hindurch nicht stattfinden.

Die Gesamtresonanzenergie und damit Energie von (II) wird tiefer liegen als die zweier Triphenylmethyle, aber höher als die von (I). Denn wie bei (I) wird zwar durch die Verbindung der Schwerpunkt der Zustände (m, m' 1) bis (m, m' 18) tiefer rücken als derjenige der Zustände (1) bis (9); aber der nicht bindende Zustand bleibt bei (II) ein solcher. Es wäre durch eine etwas längere Rechnung unschwer möglich, den Energieunterschied zwischen (I) und (II) als Vielfaches des Resonanzintegrals zu berechnen; doch haben wir von der Durchführung dieser Rechnung abgesehen, da keine experimentellen Daten zur Verfügung stehen, mit der das Ergebnis verglichen werden könnte.

Um zu Aussagen über den Magnetismus von (II) zu kommen, haben wir zu untersuchen, auf welche Weisen die miteinander entarteten Zustände (m, m' 19), (m, m' 20) mit zwei Elektronen besetzt werden können. Hierzu führen wir zunächst folgende Bezeichnungen ein. Wir nennen die eine Molekülhälfte A, die andere B. Die molekulare Eigenfunktion $\chi_A^{(10)}$, die dem Triphenylmethyl A entspricht, sei mit a; diejenige $\chi_B^{(10)}$, die B entspricht, sei mit b bezeichnet. Dann erhalten wir als gerade Eigenfunktion des Moleküls AB:

$$g = \frac{a+b}{\sqrt{2}} \tag{1}$$

und als ungerade:

$$u = \frac{a-b}{\sqrt{2}}; \tag{2}$$

beide gehören zur selben Energie ($R = 0$).

Es bestehen nun folgende Besetzungsmöglichkeiten mit den Eigenfunktionen[1]) [(1), (2) steht für die Koordinaten der beiden Elektronen 1 und 2]:

[1]) Vgl. hierzu Hund, F., Geiger-Scheels Handbuch der Physik. 2. Aufl. Bd. XXIV, 1. J. Springer, 1933. S. 652.

Besetzung		Eigenfunktion
(g, g)		$g(1)\, g(2)$
(g, u)	Austauschentartung	$\frac{g(1)\, u(2) + g(2)\, u(1)}{\sqrt{2}}$ $\frac{g(1)\, u(2) - g(2)\, u(1)}{\sqrt{2}}$
(u, u)		$u(1)\, u(2)$

Im Falle (g, u) besteht Austauschentartung.

Durch Einsetzen der Ausdrücke (1) und (2) erhalten wir, wenn wir der Kürze halber a_1 statt $a(1)$ und b_2 statt $b(2)$ usw. schreiben:

$$(g, g):\quad 1/2\,(a_1 a_2 + b_1 b_2) + 1/2\,(a_1 b_2 + a_2 b_1);\qquad G^+$$

$$(g, u):\quad \begin{cases} \dfrac{a_1 a_2 - b_1 b_2}{\sqrt{2}}; & U^+ \\[2ex] \dfrac{a_1 b_2 - a_2 b_1}{\sqrt{2}}; & U^- \end{cases}$$

$$(u, u):\quad 1/2\,(a_1 a_2 + b_1 b_2) - 1/2\,(a_1 b_2 + a_2 b_1);\qquad G^+.$$

Hinter den Eigenfunktionen stehen die Termcharaktere. Es bedeuten G, U gerade bzw. ungerade Eigenfunktion in bezug auf A, B; $+$, $-$ in den Koordinaten der Elektronen symmetrische bzw. antisymmetrische Eigenfunktion. Die Funktionen (g, g), (u, u) sind von gleichem Charakter (G^+). Sie sind beide zusammengesetzt aus einem „nichtpolaren" („homöopolaren") Anteil

$$\Phi_H = 1/2\,(a_1 b_2 + a_2 b_1)$$

und aus einem „polaren" („Ionen"-) Anteil

$$\Phi_P = 1/2\,(a_1 a_2 + b_1 b_2).$$

Diese beiden Funktionen zu (g, g), (u, u) kombinieren miteinander. Man hat deshalb ihre richtigen Linearkombinationen durch ein Säkularproblem zu bestimmen. Am einfachsten geschieht dies, indem man die zu bestimmenden Eigenfunktionen in der Form

$$\Phi = \lambda\, \Phi_H + \sqrt{1 - \lambda^2}\, \Phi_P$$

ansetzt. Mit

$$C = \frac{e^2}{2} \int \frac{a_1^2\, a_2^2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 = \frac{e^2}{2} \int \frac{b_1^2\, b_2^2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 > 0,$$

Coulombsche Abstoßung zweier Elektronen in derselben Molekülhälfte,

$$\varepsilon = \frac{e^2}{2} \int \frac{a_1^2\, b_2^2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 = \frac{e^2}{2} \int \frac{a_2^2\, b_1^2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 > 0,$$

Coulombsche Abstoßung zweier Elektronen in verschiedenen Molekülhälften.

$$\delta = e^2 \int \frac{a_1^2\, a_2\, b_2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 = e^2 \int \frac{a_2^2\, a_1\, b_1}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 .$$
$$= \cdots \qquad\qquad = \cdots \qquad\qquad > 0$$

$$\gamma = e^2 \int \frac{a_1\, b_1\, a_2\, b_2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 > 0,$$

Austauschintegral (r_{12} Abstand der beiden Elektronen, $d\tau_1$, $d\tau_2$ Volumenelemente).

erhält man in bekannter Weise die Säkulargleichung für die Energiestörung ΔW:

$$\begin{vmatrix} [\Delta W - (2C + \gamma) & 2\delta \\ 2\delta & [\Delta W - (2\varepsilon + \gamma) \end{vmatrix} = 0 .$$

Daraus bestimmen sich die Energiestörungen infolge des Elektronenaustausches zu:

$$[\Delta W_g^+]_{1,2} = C + \gamma + \varepsilon \pm C \sqrt{1 - \frac{2\varepsilon}{C} + \frac{\varepsilon^2 + 4\delta^2}{C^2}} .$$

Da $C \gg \varepsilon, \delta$, so kann man die Wurzel entwickeln:

$$[\Delta W_g^+]_1 = 2\varepsilon + \gamma - \frac{2\delta^2}{C} + \cdots$$

(enthält hauptsächlich den nichtpolaren Anteil)

$$[\Delta W_g^+]_2 = 2C + \gamma + \frac{2\delta^2}{C} + \cdots$$

(enthält hauptsächlich den polaren Anteil).

Ferner ergeben sich für U^+ und U^- direkt die Energiestörungen:

$$\Delta W_u^- = 2\varepsilon - \gamma \qquad \text{(rein nicht polar);}$$
$$\Delta W_u^+ = 2C + \gamma + \frac{2\delta^2}{C} \qquad \text{(rein polar).}$$

Die beiden tief liegenden Zustände $[\Delta W_g^+]_1$, ΔW_u^- würde man direkt durch Anwendung des HEITLER-LONDON-Verfahrens auf die Funktionen a, b erhalten haben (ersteren ohne das kleine Zusatzglied $-2\delta^2/C$). Für den einen Zustand ΔW_u^- spielen die Ionenanteile gar keine, für den anderen $[\Delta W_g^+]_1$ nur eine sehr geringe Rolle (da $\delta \ll C$). Die beiden Zustände sind energetisch nur sehr wenig voneinander verschieden, denn es ist das Austauschintegral γ sehr klein, ja sogar innerhalb unseres Näherungsverfahrens konsequenterweise zu vernachlässigen. Diese beiden Zustände sind also sehr nahe von derselben Energie. Dagegen liegen die beiden anderen Zustände (die das HEITLER-LONDON-Verfahren nicht liefert) wegen der COULOMBschen Abstoßung für die Ionenzustände bedeutend höher.

Von den beiden nahe entarteten tiefliegenden Zuständen ist ΔW_u^- antisymmetrisch in den Koordinaten der Elektronen, muß also symmetrisch in deren Spins sein. Da es drei symmetrische Spinfunktionen

gibt, spaltet der Zustand durch die magnetische Wechselwirkung zwischen den Spins in ein enges Triplett auf (statistisches Gewicht des Zustandes ΔW_u^- gleich 3). Dieses ist paramagnetisch mit dem resultierenden Spin $s = 1$. $[\Delta W_g^+]_1$ ist symmetrisch in den Koordinaten, also antisymmetrisch in den Spins, ein Singlett und diamagnetisch.

Die magnetischen Eigenschaften beider Zustände von (II), *die sich durch verschiedene Valenzbilder in keiner Weise unterscheiden lassen*, sowie ihr geringer Energieunterschied bleiben bestehen, wenn beide Molekülhälften gegeneinander verdreht werden, also auch bei höheren Temperaturen. Andererseits ist, da zwischen beiden energetisch etwas verschiedenen Zuständen ein Temperaturgleichgewicht besteht, eine schwache Temperaturabhängigkeit des mittleren magnetischen Momentes des Biradikals zu erwarten. Die Richtung dieser Temperaturabhängigkeit hängt davon ab, welcher Zustand energetisch höher liegt. Mit der Genauigkeit unseres Näherungsverfahrens ergeben sich beide Zustände als von gleicher Energie. Im Falle des Moleküls (I) wird die ebene Anordnung stärker stabilisiert sein als bei (II). Für rechtwinklig gekreuzte Ebenen der beiden Molekülhälften würden bei (I) die Verhältnisse wie bei (II) liegen. Für höhere Temperaturen, bei denen die ebene Anordnung nicht mehr sehr stabil ist, wäre also bei (I) möglicherweise das Auftreten eines schwachen Paramagnetismus zu erwarten. Doch ist es fraglich, ob solche Temperaturen erreicht werden können, ohne das Molekül zu zerstören.

Die Abhängigkeit der Ionenleitfähigkeit fester Körper vom Druck.

Von

W. Jost und **G. Nehlep.**

(Eingegangen am 11. 11. 36.)

Eine früher zur Erklärung anomal großer Werte der Konstanten A in der Leitfähigkeitsformel: $\varkappa = A \exp.(-Q/RT)$ gemachte Annahme führte zur Voraussage eines Einflusses des Drucks auf die elektrolytische Leitfähigkeit von Ionenkristallen. Durch Versuche an $AgCl$ und $AgBr$ wird diese Voraussage innerhalb der erwarteten Genauigkeit bestätigt.

Theoretische Vorbemerkung.

In einer früheren Arbeit[1]) war gezeigt worden, wie eine zunächst vorhandene Anomalie in dem formelmäßigen Ausdruck für die Ionenleitung fester Körper behoben werden kann. In dem Ausdruck:

$$\varkappa = A \exp.(-Q/RT), \tag{1}$$

stellt A, unter der Voraussetzung, daß die e-Potenz den Bruchteil der wanderungsfähigen Teilchen angibt, die Leitfähigkeit dar, die der Kristall in dem idealisierten Zustand hätte, in dem sämtliche Teilchen beweglich wären (wie im Grenzfall $T = \infty$). Dafür läßt sich modellmäßig als Maximalwert abschätzen:

$$A_0 \approx 10 \text{ bis } 100 \text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}.$$

Da in Wirklichkeit wesentlich höhere Werte für A beobachtet werden können, vergrößert um einen Faktor A^* bis zu 10^4, so ist, wenn man nicht in Widersprüche mit einfachen physikalischen Gesetzen kommen will, nur ein Ausweg möglich: die Annahme, daß $\exp.(-Q/RT)$ für sich allein gar nicht immer den Bruchteil der wanderungsfähigen Teilchen darstellt, sondern erst diese e-Potenz, multipliziert mit einem gewissen, in A enthaltenen Faktor A^*. Theoretisch[2]) ist der Exponent in (1) gegeben durch:

$$Q = E_{f/2} + U, \tag{2}$$

worin E_f die „Fehlordnungsenergie" der betreffenden Ionenart, U eine für die Wanderung zu überwindende Potentialschwelle ist. Die e-Potenz mit konstantem Q gibt den Bruchteil der wanderungsfähigen Teilchen nur dann an, wenn E_f und U temperaturunabhängig

[1]) Jost, W., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 129. Vgl. auch Z. techn. Physik **16** (1935) 363. Jost, W. und Nehlep, G., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 1.

[2]) Frenkel, I., Z. Physik **35** (1925) 652. Jost, W., J. chem. Physics **1** (1933) 466. Schottky, W., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 335.

sind, was durchaus nicht immer der Fall zu sein braucht. Da U wesentlich von der Abstoßungsenergie zwischen den Ionen abhängt, die nach BORN näherungsweise mit der reziproken neunten Potenz des Abstandes proportional ist, so ist von vornherein einzusehen, daß U (und ähnlich, aber wahrscheinlich viel schwächer auch E_f) sich mit Änderung des Gitterabstandes und damit indirekt mit Änderung der Temperatur ändern muß. Es war nun gezeigt worden, daß Berücksichtigung der zu erwartenden Temperaturabhängigkeit von U gerade ungefähr den richtigen Zusatzfaktor A^* neben der e-Potenz erwarten läßt. Man war bisher auf ungefähre Schätzungen angewiesen, da eine sichere Aufspaltung von Q in E_f und U noch nicht möglich war.

Nun war seinerzeit schon darauf hingewiesen worden, daß eine Abhängigkeit von U und damit auch von $\varkappa$ vom Gitterabstand sich auch bemerkbar machen muß, wenn man den Gitterabstand nicht durch Temperatur-, sondern durch Druckänderung beeinflußt. Da es unbedenklich ist, die Schwellenenergie als Funktion des Gitterabstandes r (und damit indirekt der Temperatur) in den Exponenten einzusetzen[1]), so können wir den loc. cit. abgeleiteten Ausdruck für A^* folgendermaßen gewinnen; sei:

$$U = U_0 + \int_0^T \frac{\partial U}{\partial r}\,\frac{\partial r}{\partial T}\, dT \approx U_0 + \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial r}\,\frac{\partial r}{\partial T}\right)}\, T. \qquad (3)$$

Einsetzen in den Exponenten gibt:

$$\left.\begin{aligned} \exp.(-U/RT) &\approx \exp.(-U_0/RT)\cdot \exp.\left(-\overline{\frac{\partial U}{\partial r}\,\frac{\partial r}{\partial T}}\cdot T/RT\right) \\ &= \exp.(-U_0/RT)\cdot A^* \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

mit

$$\ln A^* = -\overline{\frac{\partial U}{\partial r}\,\frac{\partial r}{\partial T}}\Big/ R. \qquad (5)$$

A^* ist dabei der in der Leitfähigkeitsformel auftretende Zusatzfaktor. Z. B. sind bei $AgCl$ und $AgBr$ die A-Werte $5 \cdot 10^5$ und $1{\cdot}5 \cdot 10^6$ gefunden; nimmt man ~ 50 als theoretischen Maximalwert A_0 an, so ergibt sich für $A^* = A/A_0$:

$$A^*_{AgCl} \approx 10^4; \quad A^*_{AgBr} \approx 3 \cdot 10^4.$$

Andererseits findet man für die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit, wenn man wiederum im Exponenten lediglich U als stark empfindlich gegen Abstandsänderungen auffaßt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\varkappa}\,\frac{\partial \varkappa}{\partial p} &= \frac{\partial}{\partial p}\left\{A \exp.(-(E_{f/2} + U)/RT)\right\} : A \exp.(-(E_{f/2} + U)/RT) \\ &= -\frac{1}{RT}\cdot\frac{\partial U}{\partial p} = -\frac{1}{RT}\,\frac{\partial U}{\partial r}\,\frac{\partial r}{\partial p}. \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

---

[1]) Bezüglich E_f gilt das gleiche nicht.

Nun entnimmt man $\partial U/\partial r$ aus (5) (unter Vernachlässigung der Abweichung gegen die dort erscheinenden mittleren Größen):

$$\frac{\partial U}{\partial r} = -\ln A^* \cdot R \Big/ \frac{\partial r}{\partial T} . \tag{8}$$

Einsetzen in (7) ergibt zunächst:

$$\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p} \approx \frac{R \ln A^*}{RT} \cdot \frac{\partial r/\partial p}{\partial r/\partial T} . \tag{9}$$

Führt man die lineare Kompressibilität χ und den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α ein:

$$\chi = -\frac{1}{r}\frac{\partial r}{\partial p}; \quad \alpha = \frac{1}{r}\frac{\partial r}{\partial T}, \tag{10}$$

so erhält man:

$$\boxed{\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p} \approx -\frac{\ln A^*}{T} \cdot \frac{\chi}{\alpha}} . \tag{11}$$

Mit den obigen Zahlenwerten für A^* sowie den Werten für χ und α[1]:

$$AgCl:\ \chi = 8 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{cm^2/kg}, \quad \alpha = 3.3 \cdot 10^{-5};$$
$$AgBr:\ \chi = 9 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{cm^2/kg}, \quad \alpha = 3.5 \cdot 10^{-5};$$

wird: für $AgCl$ und 300° C: $\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p} \approx -3.9 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm^2/kg}$;

für $AgBr$ und 300° C: $\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p} \approx -4.5 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm^2/kg}$.

D. h., wenn unsere Überlegungen über die Deutung von A^* richtig sind, muß sich für $\varkappa$ eine Druckabhängigkeit dieser Größenordnung ergeben, wobei in dem Ausdruck für $\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$ nur unmittelbar zugängliche Größen eingehen, nicht jedoch der Betrag der Schwellenenergie und die Form des Abstoßungsgesetzes.

Nehmen wir das Resultat unserer Untersuchung vorweg, welche ergab:

für $AgCl$ bei 300° C: $\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p} = -2.5 \cdot 10^{-4}$,

für $AgBr$ bei 300° C: $\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p} = -3.5 \cdot 10^{-4}$,

so können wir feststellen, daß sich eine Bestätigung der Voraussagen ergibt mit der Genauigkeit, mit der sie auf Grund der notwendigen Annahmen zu erwarten war.

[1]) Diese Werte beziehen sich auf Zimmertemperatur; eine entsprechende Unsicherheit muß vorläufig in Kauf genommen werden; ebenso wie die daher rührende, daß wir in (5) statt $\overline{\frac{\partial U}{\partial r}\,\frac{\partial r}{\partial T}}$ die entsprechenden Werte bei Zimmertemperatur berücksichtigen.

Experimentelles.

Da die obige Abschätzung (11) eine verhältnismäßig geringe Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit vom Druck erwarten ließ, so waren einerseits hohe Drucke, andererseits eine genügende Empfindlichkeit der Meßanordnung zu fordern. Als bequem zu handhabende Versuchssubstanzen wählten wir zunächst die Silberhalogenide. Da reproduzierbare, nicht zu kleine elektrolytische Leitfähigkeiten bei *AgCl* und *AgBr* erst oberhalb etwa 200° auftreten, so kam eine Druckübertragung durch eine Flüssigkeit nicht in Frage, weil es keine geeigneten indifferenten, bei diesen Temperaturen isolierenden Flüssigkeiten gibt. Es mußte daher mit Luftdruck gearbeitet werden, wofür der im Institut vorhandene Kompressor für maximal 300 Atm. verfügbar war. Dieser Maximaldruck ließ nach (11) Leitfähigkeitsänderungen von einigen Prozenten erwarten; sollten diese exakt, d. h. mit einer relativen Genauigkeit von etwa 1 %; gemessen werden, so war eine Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsmessungen von etwa 10^{-4} zu verlangen.

Wegen der elektrolytischen Leitung der Substanzen wurde mit Wechselstrom von 500 Perioden gearbeitet; es wurde eine Schleifdrahtmeßbrücke mit beiderseits vorgeschalteten Widerständen benutzt, derart, daß 0·2 bis 0·3 mm (dies war die erreichte Einstellgenauigkeit) einer relativen Widerstandsänderung von 0·01 bis 0·02 % entsprachen; da innerhalb jeder Meßreihe mit festem Vergleichswiderstand gemessen wurde, so konnte diese relative Genauigkeit voll ausgenutzt werden. Als Nullinstrument diente ein Lautsprecher mit Verstärker. Damit die Einstellgenauigkeit von 0·2 bis 0·3 mm erreicht wurde, mußten alle Störungsmöglichkeiten sorgfältigst beseitigt werden, außerdem war eine Kompensation der Kapazität der einen Zuleitung notwendig; da diese Zuleitung isoliert in der Achse eines Stahlrohres der Druckbombe zugeführt wurde, so war eine beträchtliche Kapazität nicht zu vermeiden. Nachdem alle Vorsichtsmaßnahmen ergriffen waren, wurde aber die obige Einstellgenauigkeit erzielt.

Nun ändert sich der Widerstand der fraglichen Salze *AgCl* und *AgBr* in dem anwendbaren Temperaturgebiet um einige Prozent pro Grad. D. h. 1° Temperaturänderung gibt etwa die gleiche Leitfähigkeitsänderung wie der gesamte gesuchte Druckeinfluß. Darum war sehr gute Temperaturkonstanz und empfindliche Temperaturmessung notwendig. Zum Erhitzen diente ein elektrisch geheizter Kupferblock; der Heizstrom wurde einem schwach belasteten Um-

formeraggregat entnommen und von Hand reguliert; es gelang so, während der Dauer einer Meßreihe (einer Reihe von Stunden) die Temperaturschwankungen auf maximal einige hundertstel Grade zu beschränken. Zur Temperaturmessung diente ein Platin-Widerstandsthermometer (mit Kompensation der Zuleitungen), das eine Empfindlichkeit von 0·002° ergab.

Als Druckgefäß diente eine Stahlbombe mit etwa 35 cm³ Inhalt; da mit den Versuchstemperaturen bis auf 400° gegangen wurde, wurde die eine Meßzuleitung nicht an der Bombe selbst durchgeführt, sondern erst innerhalb des Druckzuleitungsrohres bis an eine kalte Stelle geleitet und dann isoliert nach außen geführt; die zweite Zuleitung mußte mit der Bombe verbunden werden. In die Bombe konnte eine kleine Schraubenpresse eingesetzt werden, in der ein Preßzylinder aus der Versuchssubstanz zwischen *Pt-* oder *Ag*-Elektroden isoliert eingespannt wurde. So wurden eine Anzahl von Messungen ausgeführt; die Methode hat den Vorteil, daß man bei bekannten Dimensionen des Preßkörpers außer dem Druckkoeffizienten der Leitfähigkeit auch deren Absolutwert bestimmen kann. Da es sich aber zeigte, daß der Kontakt in dieser Anordnung während einer Versuchsreihe nicht immer vollständig konstant blieb, wurde unter Verzicht auf Absolutmessungen zu einer anderen Anordnung übergegangen. Die Substanz wurde in einem Reagenzglas eingeschmolzen, in die Schmelze zwei mit Zuleitungen versehene Elektroden aus Platinblech eingehängt, und das Ganze erstarren lassen; danach wurde das Glas zerschlagen. Solche Systeme bewährten sich bei *AgCl* und *AgBr* gut, während bei *AgJ*, mit dem wir ebenfalls einige Versuche ausführten, infolge des bei 145° gelegenen Umwandlungspunktes Schwierigkeiten auftraten.

Sämtliche Substanzen wurden nach den Angaben von Tubandt dargestellt, und alle Arbeiten, bis zum Einsetzen in die Bombe, bei Dunkelkammerlicht ausgeführt. Bei Druckänderungen in der Bombe dauerte es eine gewisse Zeit, bis sich Temperaturgleichgewicht und damit die Leitfähigkeit konstant eingestellt hatte (~ 15 Minuten); deshalb wurde bei jedem Druck in Abständen von 10 Minuten die Messung solange wiederholt, bis mehrere Ablesungen konstante Widerstände ergeben hatten. Einen Anhalt von der erreichten Meßgenauigkeit gibt Tabelle 1, in der die Ergebnisse einer Versuchsreihe an *AgCl* bei 400° C in der Reihenfolge der Messung enthalten sind; bei jeder Einstellung war die Substanz für etwa 1 Stunde gehalten worden.

Tabelle 1. *AgCl* bei 400°.

1 Druck	2 W	3 t° C	4 Δt	5 $W_{\text{korr.}}$
0	25·194	397·194	−0·008	24·239
105	25·740	397·192	−0·010	24·784
203	26·331	397·160	−0·042	25·355
193	26·268	397·246	+0·044	25·340
250	26·624	397·214	+0·012	25·682
294	26·913	397·198	−0·004	25·960
252	26·585	397·220	+0·018	25·647
202	26·307	397·210	+0·008	25·363
150	26·003	397·208	+0·006	25·057
100	25·703	397·212	+0·010	24·759
50	25·382	397·168	−0·034	24·411
0	25·116	397·205	+0·003	24·168

Man sieht, daß bei der Temperatur die mittlere Abweichung vom Mittelwert[1]) (397, 202°) nur ±0·017° beträgt; aber auch für diese geringen Abweichungen konnte vermittels des bekannten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit noch eine Korrektur angebracht werden. Die letzte Spalte, $W_{\text{korr.}}$, gibt den so auf die mittlere Temperatur umgerechneten Widerstand an (nach Subtraktion des in W noch enthaltenen Widerstandes der Zuleitungen von 0·950 Ohm). Man sieht aus der Tabelle einerseits, daß ein ausgesprochener Druckeinfluß vorhanden ist, dann aber, daß auch eine geringe bleibende Leitfähigkeitsänderung eintritt, die offenbar auf einer Änderung der Widerstandskapazität beruht, und die immerhin außerhalb der Meßfehler liegt, aber nur einige Prozent des gefundenen Druckeinflusses ausmacht. In den weiteren Tabellen 2 bis 5 geben wir die übrigen Versuche an *AgCl* und *AgBr* wieder, während Tabelle 6 die aus den Versuchen abgeleiteten auf runde Drucke interpolierten relativen Widerstandsänderungen enthält; daneben sind die entsprechenden Druckkoeffizienten $\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$ eingetragen. Man sieht aus diesen Tabellen, 1. daß ein Druckkoeffizient der erwarteten Größenordnung vorhanden ist, 2. daß dieser, wie zu erwarten, bei *AgBr* größer ist als bei *AgCl*. Weiterhin sollte er mit der Temperatur abnehmen [wie $1/T$ (11), jedoch nur falls χ und α konstant wären]; die, aus experimentellen Gründen, nur bei verhältnismäßig wenig variierter Temperatur ausgeführten Messungen widersprechen im ganzen dieser Erwartung nicht; immerhin wird man sagen, daß man innerhalb der Versuchsfehler vorläufig $\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$ als konstant ansehen kann.

[1]) Der absolut natürlich nicht genauer bekannt ist als bei üblichen Temperaturmessungen.

Tabelle 2. Messungen an $AgCl$ bei 300° C.

Druck	Widerstand
0	376·43
50	380·70
103	386·18
150	390·68
196	394·76
237	398·52
290	403·80
146	391·55
100	386·54
50	381·50
0	376·63

Tabelle 3. Messungen an $AgBr$ bei 250° C.

Druck	Widerstand
0	172·17
102	177·76
200	185·75
0	171·90

Tabelle 4. Messungen an $AgBr$ bei 250° C.

Druck	Widerstand
0	182·55
103	188·69
199	196·55

Tabelle 5. Messungen an $AgBr$ bei 300° C.

Druck	Widerstand
0	34·242
107	35·672
195	36·565
287	37·853
252	37·541
202	36·694
152	36·172
100	35·566
50	34·983
0	34·547

Tabelle 6. Zunahme des Widerstandes in Prozenten.

Druck in Atm.	$AgBr$ bei 250° C	$AgBr$ bei 250° C	$AgBr$ bei 300° C	$AgCl$ bei 300° C	$AgCl$ bei 400° C
50			1·71	1·22	0·83
100	3·33	3·38	3·56	2·61	2·34
150			5·17	3·87	3·54
200	7·97	7·69	6·75	4·94	4·75
250			9·07	6·13	6·03
290			10·06	7·25	7·24
$-\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p}$ (für jeweils den höchsten Druck ber.)	$3·98 \cdot 10^{-4}$	$3·84 \cdot 10^{-4}$	$3·50 \cdot 10^{-4}$	$2·50 \cdot 10^{-4}$	$2·50 \cdot 10^{-4}$

Diskussion der Ergebnisse.

Nur nebenbei sei erwähnt, daß die Größenordnung der gefundenen Effekte auch auffallend gut übereinstimmt mit dem von Verfassern modellmäßig abgeschätzten Anteil von $E_{\text{abst.}}$ in U.

Voraussetzung für die oben gegebene Deutung des Druckkoeffizienten der Leitfähigkeit ist, daß der Fehlordnungsgrad nicht wesentlich druckabhängig ist. Von dem einen von uns[1]) ist nun darauf hingewiesen worden, daß bei Schottkyscher Fehlordnung[2]) (wie sie wahrscheinlich bei Alkalihalogeniden realisiert ist) die Fehlordnung mit Volumenvergrößerung verbunden ist, was einen Druckeffekt derselben Größenordnung, wie wir sie hier fanden, voraussagen läßt[3]). Im Falle des $AgBr$[4]) konnten aber Wagner und Beyer

[1]) Jost, W., Z. techn. Physik **16** (1935) 363. [2]) Schottky, W., loc. cit. [3]) Jost, W. und Nehlep, G., loc. cit. [4]) Wagner, C. und Beyer, J., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 113.

durch direkte Dichte- und Gitterabstandsmessungen zeigen, daß bei der Fehlordnung die Zahl der Teilchen pro Elementarzelle ungeändert bleibt, ein Resultat, das wohl unbedenklich auf *AgCl* übertragen werden darf. Infolgedessen ist nicht zu befürchten, daß unsere Versuche durch eine derartige Abhängigkeit des Fehlordnungsgrades vom Druck beeinflußt sind.

An sich sollte, worauf auch schon früher hingewiesen wurde, die Beobachtung der zeitlichen Einstellung des Druckeffektes zu einer Entscheidung zwischen SCHOTTKYscher und FRENKELscher Fehlordnung verhelfen. Solche Versuche waren mit der oben beschriebenen Apparatur (bis maximal 400° C brauchbar) noch nicht auszuführen. Inzwischen war es uns mit Unterstützung der Notgemeinschaft möglich, eine Apparatur aufzubauen, die die gleichen Messungen bei Temperaturen bis 700° C vorzunehmen gestattet, und in der nun Versuche an Alkalihalogeniden ausgeführt werden sollen. Da wir aus äußeren Gründen die Messungen vorläufig unterbrechen müssen, veröffentlichen wir hier unsere bisherigen Resultate.

Anhang. Messungen an *AgJ*.

Messungen an *AgJ* wären von besonderem Interesse gewesen, weil hier für die α-Phase (oberhalb 145°) $A < 10$, für die β-Phase $A \sim 10^6$ ist; ein Zusatzfaktor A^* ist also nur bei der β-Phase vorhanden. Es war von Anfang an zu erwarten und wurde auch oben schon erwähnt, daß hier die Messungen auf Schwierigkeiten stoßen würden; bei der α-Phase wegen der großen Leitfähigkeit (>1 Ohm^{-1} cm^{-1}), bei der β-Phase insbesondere deshalb, weil wegen des Umwandlungspunktes nicht mit eingeschmolzenen Systemen gearbeitet werden konnte.

Trotzdem wurden einige Versuche mit Preßzylindern ausgeführt. Bei α-*AgJ* war dabei die Einstellung des Tonminimums nur auf höchstens 1% genau möglich. Von drei Versuchen ergab einer, bei 170° und 300° C keine Widerstandsänderung bei 300 Atm.; zwei weitere Versuche ergaben unreproduzierbare Widerstandsänderungen, gelegentlich bis zu 100% Zunahme. Vorläufig ist wohl anzunehmen, daß dies lediglich auf Veränderung der Kontakte usw. zurückzuführen ist. α-*AgJ* hat ja ein kleineres Volumen als β-*AgJ*, so daß ein bei Zimmertemperatur fest zwischen den Elektroden angepreßter Zylinder oberhalb des Umwandlungspunktes nur noch lose dazwischen sitzt.

Die Versuche mit β-*AgJ*, bei 126°, 128·5° und 137° C, waren zwar qualitativ gut reproduzierbar, sind aber vorläufig noch schwer zu interpretieren. Zunächst ergaben alle Versuche eine beträchtliche Widerstandsabnahme, nicht Zunahme. Weiter ist diese Abnahme keineswegs proportional dem Druck, sondern der Druckkoeffizient $\left|\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial p}\right|$ nimmt mit zunehmendem Druck stark ab.

Für dieses unerwartete Ergebnis wäre zunächst an verschiedene Erklärungsmöglichkeiten zu denken:

1. Könnte wachsender O_2-Partialdruck die Elektronenfehlordnung und damit die elektronische Leitungskomponente beeinflussen, worauf uns Herr Prof. Pohl aufmerksam machte. Das ließe auch verstehen, daß die Leitfähigkeitszunahme nicht einfach dem Druck proportional ist.

2. Es ist zu bedenken, daß das Volumen der α-Phase kleiner ist als das der β-Phase, daß in unmittelbarer Nähe des Umwandlungspunktes also die Umwandlung durch Druck hervorgerufen werden kann; allerdings müßte eine Umwandlung, wenn sie überhaupt einsetzt, vollständig verlaufen und dann sehr viel größere Effekte geben; außerdem sind so die bei etwas tieferer Temperatur gemachten Beobachtungen nicht zu deuten.

3. Die Stabilitätsverhältnisse in der β-Phase sind insofern noch unklar, als man in normalen β-*AgJ*-Präparaten sowohl Zinkblende-, als auch Wurtzitgitter beobachtet (keines von beiden entspricht dem α-*AgJ*). Wenn man diese beiden immer zusammen beobachtet, so folgt zumindest, daß die gegenseitige Umwandlung recht langsam verläuft. Nach Bloch und Möller[1]) soll bei 135° der Umwandlungspunkt zwischen beiden liegen, unterhalb 135° soll die Zinkblende-, von 135° bis 145° soll die Wurtzitmodifikation stabil sein. Natürlich wird die Leitfähigkeit beider verschieden sein. Wenn das Ausgangsmaterial beide enthält, so wäre es denkbar, daß durch Druck die Umwandlung in einer Richtung weiterläuft aber wegen der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit auch noch unvollständig ist.

Vorläufig scheint uns die erste Erklärung am wahrscheinlichsten; zur Klärung sollen Versuche in sauerstofffreier Atmosphäre ausgeführt werden.

[1]) Bloch und Möller, Z. physik. Chem. (A) **152** (1931) 245.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Über die Temperaturabhängigkeit der Refraktion des Jods und über die Refraktion des atomaren Jods.

10. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen[1]).

Von

A. Braun und **P. Hölemann**[2]).

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 10. 36.)

Es wurde die Temperatur- und Dichteabhängigkeit der Refraktion des Joddampfes bei der Wellenlänge 656·3 mμ im Temperaturintervall von 150° bis 1030° C und bei Konzentrationen von $1-4\cdot10^{-5}$ g/cm³ durch interferometrische Messungen bestimmt. Die oberhalb von 400° bis 600° festgestellte Abnahme der Refraktion wird mit der bei diesen Temperaturen beginnenden Dissoziation des Jods in Atome in Verbindung gebracht. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Refraktion bei den höchsten Temperaturen läßt sich für die Refraktion des atomaren Jods ein Wert von **13·4±0·2 cm³** ableiten.

Mit Hilfe dieses Wertes für das atomare Jod wurde die Refraktion der Moleküle berechnet, deren Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit sich durch Dämpfungseffekte bzw. durch die Änderung der Lichtabsorption mit der Temperatur verstehen läßt.

Mit Hilfe einer eingliedrigen Dispersionsformel wurde die Refraktion der Jodatome für unendlich lange Wellen zu **12·5±0·3 cm³** berechnet. Dieser Wert wurde mit den entsprechenden Werten für die Ionen- bzw. Atomrefraktionen der benachbarten Elemente verglichen. Dabei zeigt sich, daß die Abgeschlossenheit der äußeren Elektronenschale eine starke Verminderung der Refraktion bedingt. Es wurden die experimentellen Werte der Refraktionen von festem KJ und dampfförmigen HgJ_2 und HJ mit den aus den Atom- bzw. aus den Ionenrefraktionen additiv berechneten Werten verglichen. Während beim KJ der experimentelle Wert nur um 0·5 cm³ kleiner als die Summe der Ionenrefraktionen ist, beträgt beim HJ die durch die gegenseitigen Kraftwirkungen der Ionen bedingte Erniedrigung der Refraktion 4·9 cm³, so daß der experimentelle Wert sogar um 0·9 cm³ kleiner als die Summe der Atomrefraktionen ist. Beim HgJ_2 liegt die gemessene Refraktion (41·6) zwischen dem Wert für die Summe der Ionenrefraktionen (41·8) und dem für die Summe der Atomrefraktionen (37·5 cm³).

---

[1]) Zugleich LII. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen" von K. Fajans und Mitarbeitern. Von früheren Arbeiten werden im folgenden zitiert: I.: Fajans, K. und Joos, G., Z. Physik **23** (1924) 1. XI.: Geffcken, W., Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 81. XXX.: Fajans, K., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 103. 2.: Wüst, J. und Reindel, H., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 155. 3.: Bredig, M. A., v. Hirsch, Th. und Wüst, J., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 177. 6.: Hölemann, P. und Goldschmidt, H., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 199.

[2]) Die Arbeit bildet zum Teil einen Auszug aus der Dissertation von A. Braun, die an der Universität München eingereicht wurde.

A. Einleitung

Wie von FAJANS und JOOS[1]) gezeigt wurde, ergeben sich beim Zusammentritt von Ionen zu Molekülen und zum Kristall Abweichungen der Refraktion von der Additivität, die als ein Maß für die durch die gegenseitigen Kraftwirkungen der Ionen im Molekül und Kristall bedingten Änderungen der Elektronenhüllen zu betrachten sind. Mit der Stärke dieser Kraftwirkungen nimmt im großen ganzen der homöopolare Charakter der resultierenden Moleküle zu, wie man es z. B. klar aus dem Verhalten der Halogenwasserstoffe erkennt.

Denkt man sich andererseits die Verbindungen aus den Atomen hervorgegangen, so werden sich auch in diesem Fall Abweichungen der Refraktion von der Additivität ergeben, die ihrerseits wieder ein Maß für die Änderungen der Elektronenhüllen beim Übergang der Atome in den Molekülverband darstellen. Ob bei der Bildung einer homöopolaren Verbindung eine Vergrößerung oder eine Verkleinerung der Refraktion stattfindet und wie groß diese Veränderungen jeweils sind, läßt sich von vornherein kaum aussagen, da ja die Leuchtelektronen, die einen wesentlichen Anteil zur Refraktion der freien Atome beitragen, im homöopolaren Molekül die Bindung zwischen den einzelnen Atomen bewerkstelligen, d. h. sehr stark in das Kraftfeld des anderen Atoms hineingezogen werden. Es erschien daher von Interesse, die Refraktion von Verbindungen mit der Summe der Refraktion der beteiligten Atome zu vergleichen.

Während auf Grund der bisherigen Arbeiten (vgl. z. B. die I. und XXX. Mitteilung) man sich ein Urteil über die Refraktion der Ionen bilden kann, fehlen uns experimentelle Werte für die Refraktion der Atome gänzlich, abgesehen von den Edelgasen und dem Quecksilber sowie von *Zn* und *Cd*. Die Atomrefraktionen des Wasserstoffes und der Alkalimetalle sind einer genäherten Rechnung verhältnismäßig leicht zugänglich. Dagegen ist uns bisher kein Wert für die Refraktion irgendeines Anionenbildners in atomarer Form bekannt. Relativ am einfachsten erscheint die Refraktionsmessung des atomaren Jods, da die Jodmoleküle bei nicht zu kleinen Dichten, die noch eine genügend genaue Messung erlauben, schon oberhalb von 600° C merkbar in die Atome zu zerfallen beginnen. Über die Einzelheiten der Messungen und ihre Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

[1]) FAJANS und JOOS, vgl. die I. Mitteilung.

B. Experimentelles.

1. Messung des Brechungsindex.

Zur Messung des Brechungsindex wurde an Stelle des früher verwendeten MACH-ZEHNDERschen Interferometers (vgl. Mitteilung 2), das leichter justierbare MICHELSONsche Interferometer benutzt. Es wurde auf dem in der 1. Mitteilung, S. 111 beschriebenen, erschütterungsfreien Betonblock aufgebaut. Die allgemeine Anordnung ist in der Fig. 1 schematisch dargestellt.

a) Lichtquelle: Als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe, die mit Hilfe eines Transformators betrieben wurde. Zur Erzielung einer möglichst hohen Lichtintensität wurde die Lampe dauernd etwas überlastet. Infolge der dadurch bedingten besonders starken Zerstäubung der Elektroden machte sich der „Clean-up“-Effekt sehr störend bemerkbar, so daß die Lampe öfters frisch mit Wasserstoff gefüllt werden mußte. Sie stand daher über eine Falle und ein Ätznatronrohr mit einem Wasserstoffkipp in Verbindung. Die günstigsten Verhältnisse bezüglich der spektralen Intensitätsverteilung wurden dann erhalten, wenn dem Wasserstoff eine kleine Menge Sauerstoff hinzugefügt worden war. Der Druck im Entladungsrohr betrug etwa 2 mm.

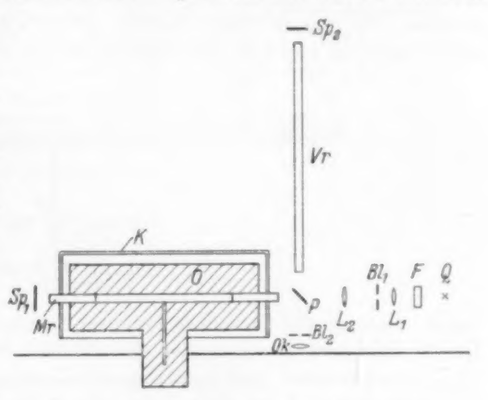


Fig. 1. Anordnung des Interferometers.

Aus der Formel

$$\nu' = 8\sqrt{2}\, N \cdot r^2 \pi \sqrt{3\, RT / M}\ ^{1)},$$

in der ν' die Halbwertsbreite der zur Messung benutzten H_α-Linie, N die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter, $r^2 \pi$ der Stoßquerschnitt und M das Molekulargewicht bedeutet, läßt sich abschätzen, daß selbst unter der Annahme eines unwahrscheinlich großen optischen Stoßquerschnittes von der Größenordnung 10^{-13} cm² die Halbwertsbreite unter unseren Bedingungen nur von der Größenordnung 10^{-2} Å war, also nur einen Bruchteil des Abstandes der Rotationslinien des Jods (etwa 0·1 Å) ausmachte. Es kann also höchstens eine Rotationslinie in unmittelbarer Nachbarschaft der Wasserstofflinie liegen oder von ihr überdeckt werden.

b) Interferometer: Das Licht der Lampe Q passierte erst eine Filterküvette F, die mit einer Lösung von Pararot gefüllt war und praktisch nur das Licht der roten Wasserstofflinie ($\lambda = 656{\cdot}3$ mμ) hindurchgehen ließ. Die Linse L_1 bildete die Lichtquelle auf der Lochblende Bl_1 ab und durch L_2 wurde ein vergrößertes Bild etwa bei Sp_1 entworfen. Das Licht durchlief das Interferometer mit der halbdurchlässigen Platte P und den beiden Spiegeln Sp_1 und Sp_2. Die Interferenzen ließen sich durch das RAMSDEN-Okular Ok mit verstellbarem Fadenkreuz beobachten. Zur Abschirmung der bei hohen Temperaturen schon sehr

[1]) Vgl. z. B.: BORN, M., Lehrbuch der Optik.

störenden Lichtstrahlung des Quarzrohres wurde bei Bl_2 als Blende ein enges Rohr passender Länge und Weite in den Lichtweg eingeschaltet. *Vr* war ein mit planparallelen Platten abgeschlossenes Vergleichsrohr und *Mr* das in den Ofen eingebaute Meßrohr aus Quarzglas. Durch Justierung der Spiegel Sp_1 und Sp_2 wurde dafür gesorgt, daß die optischen Wege der beiden Lichtstrahlen im Interferometer einander möglichst gleich waren.

c) Meßrohr: Das Meßrohr aus Quarzglas ist nochmals in Fig. 2 abgebildet. Da das Meßrohr und somit auch jede von den vier eingeschmolzenen, planparallelen Quarzplatten *P* vom Lichtstrahl zweimal durchlaufen wurden, waren an die Planparallelität und Klarheit der Platten besonders hohe Anforderungen zu stellen, denen das in der 2. Mitteilung, S. 157 beschriebene Quarzrohr nicht genügte. Damit die Platten beim Einschmelzen sich weder verziehen noch durch Bestäuben trüben konnten, wurde das Rohr an den Einschmelzstellen durch starkwandige Flansche *Fl* verdickt, die plangeschliffen wurden. Die Platten wurden dann gegen die Planschliffe gepreßt und mit dem Flansch nur am äußeren Rande verschmolzen. Die

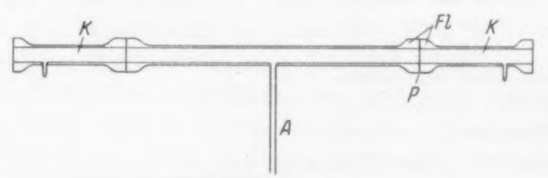


Fig. 2. Meßrohr.

Rohre erwiesen sich auch nach längerem Gebrauch als vollkommen einwandfrei[1]). Die Vorkammern *K* waren vor dem Einbau des Rohres in den Ofen auf etwa $^1/_{1000}$ mm evakuiert und dann zugeschmolzen worden.

Der Ansatz *A* am Quarzrohr (Fig. 3), in dem das Jod vor jeder Streifenzählung kondensiert wurde, ging horizontal aus dem Hauptofen heraus und war erst etwa 10 cm vor dem Betonblock vertikal nach unten abgebogen. Dadurch wurde erreicht, daß die thermischen Einwirkungen des Hilfsofens *Ho* (vgl. S. 361), der zum Verdampfen des Jods während der Streifenzählungen über das Ende des Ansatzes geschoben werden mußte, auf den Betonblock klein blieben und außerdem durch einen zwischengestellten, hufeisenförmigen Kupferkühler noch weiter herabgemindert werden konnten.

d) Öfen: Da Temperaturen bis 1100° erreicht werden sollten, ließen sich die früher beschriebenen Öfen mit Chromnickeldrahtheizung (vgl. Mitteilung 2, S. 160) nicht mehr verwenden. Es wurde daher ein Ofen mit Silitstabheizung gebaut. Der Ofen bestand aus einer unteren (vgl. Fig. 3) und einer dazu symmetrischen oberen Hälfte. Die Silitstäbe[2]) *St* lagen in horizontalen Bohrungen senkrecht zur Achse des Meßrohres *Mr* und waren zum Schutz von Rohren aus schwerschmelzbarem Porzellan umgeben. Gegen die Enden des Ofens zu lagen die Stäbe dichter, um den Temperaturabfall nach außen möglichst auszugleichen. Die drei äußersten

[1]) Die Rohre wurden in der von uns angegebenen Form von der Firma Heraeus-Quarzglasgesellschaft, Hanau a. M. geliefert. [2]) Von der Firma Siemens-Planiawerke, Berlin bezogen.

Stäbe an jedem Ende konnten unabhängig von den Stäben in der Mitte stärker oder schwächer belastet werden. Ferner konnte die Stromstärke in den vier rechten Mittelstäben mit Hilfe eines Widerstandes gegenüber der Stromstärke in den vier linken Stäben innerhalb gewisser Grenzen variiert werden. Es gelang so auch bei 1000° die Temperatur längs der 60 cm langen Meßkammer des Quarzrohres auf $\pm 5°$ gleichmäßig und konstant einzustellen.

Da die Kontakte an den gelieferten, versilberten Nickeldrahtanschlüssen infolge Oxydation immer wieder schadhaft wurden, mußten die Silitstäbe von uns mit Silberdrahtanschlüssen versehen werden, die sich gegen die thermischen Einflüsse genügend widerstandsfähig erwiesen. Zum weiteren Schutze wurden die Enden noch mit Luftkühlungen versehen.

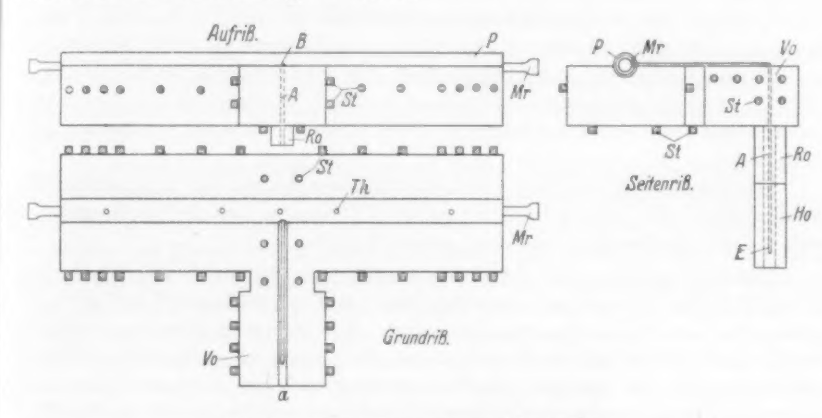


Fig. 3. Skizze der unteren Ofenhälfte.

Das horizontale und vertikale Stück des Quarzrohransatzes wurde durch den Anbau *Vo* (in Fig. 3) geheizt. In der Mitte des Hauptofens waren weitere sechs Silitstäbe vertikal angebracht (in der Figur sind nur die Bohrungen angedeutet), die teils zur Heizung des Meßrohres selbst, teils zur Heizung des Ansatzes dienten. Der unten aus dem Anbau herausragende Teil des Quarzrohransatzes *A* wurde durch einen kleinen Rohrofen *Ro* und das letzte Stück durch den zum Verdampfen des Jods dienenden Handofen *Ho* geheizt.

Als Isoliermaterial für den Ofen dienten Schamottesteine, die von der Firma Grünzweig & Hartmann, Ludwigshafen bezogen waren. Das Meßrohr lag in einem Porzellanrohr *P* zum Schutze vor dem Staube der Schamotteziegel, der die Rekristallisation des Quarzglases sehr stark beschleunigt haben würde. Das Porzellanrohr war mit fünf Bohrungen *Th* für die Thermoelemente und einer Bohrung *B* als Durchlaß für den Quarzrohransatz versehen worden. Der Luftraum zwischen Porzellan- und Meßrohr begünstigte den Ausgleich kleinerer Temperaturdifferenzen. An den Enden war dieser Raum durch Pfropfen aus Asbestwolle verschlossen.

e) Temperaturmessung: Die Temperatur des Meßrohres konnte durch fünf, längs der Meßkammer verteilte, Thermoelemente aus *Ni/Cr—Ni* gemessen werden, deren Lötstellen direkt am Quarzrohr anlagen. Die Genauigkeit der Temperatur-

messung betrug etwa $\pm 3^{\circ}$ C. Die Temperatur im Anbau A wurde durch ein bei a eingeführtes und in horizontaler Richtung längs des Quarzrohransatzes verschiebbares Thermoelement aus $Pt/Pt-Rh$ gemessen. Außerdem waren in den Rohrofen und in den Handofen Thermoelemente eingebaut. Die zur Messung dienenden Thermoelemente waren mit einem Thermoelement aus $Pt/Pt-Rh$ verglichen, das durch die Schmelzpunkte von Sn, Sb, KCl und Cu, sowie mit Hilfe eines optischen Pyrometers geeicht worden war.

Kleine Temperaturunterschiede von $\pm 20^{\circ}$ längs des Quarzrohransatzes ließen sich nur schwer vermeiden. Es mußte daher das Volumen dieses Ansatzes möglichst klein gehalten werden. Abgesehen von der Messung an der Einwaage V (vgl. Tabelle 1), bei der noch ein Rohr von etwa 4 mm Durchmesser als Ansatz verwendet wurde, bestand der Ansatz aus einer Quarzkapillare von etwa 1·6 mm lichter Weite, wobei sein Volumen ungefähr 1 cm³ betrug, also weniger als 0·7% des Gesamtvolumens ausmachte. Im ungünstigsten Fall, d. h. bei den tiefsten Meßtemperaturen (150° C) bedingte dann eine Unsicherheit von 20° in der mittleren Temperatur des Ansatzes höchstens eine solche von 0·05% in der Streifenzahl, spielte also keine Rolle mehr.

Ein Nachteil des kleinen Ansatzdurchmessers bildete die Langsamkeit der Kondensation. Sie dauerte im Durchschnitt 1 Stunde, so daß die Streifenzahl nur während des Verdampfens bestimmt werden konnte.

f) Abschirmung der Ofenstrahlung vom Betonblock: Wie in Mitteilung 2, S. 160 beschrieben, wurde der Ofen von Kupferkühlern (K in Fig. 1) umgeben, die von Wasser durchflossen waren. Wie in der 6. Mitteilung erwähnt, wurde dabei für möglichste Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit des Kühlwassers gesorgt. Da bei 1000° die Wärmeleitung und Strahlung des Quarzrohres sehr stark waren, wurden, um störende Einwirkung auf die Interferometerspiegel zu vermeiden, die Enden des Meßrohres durch einen Schlangenkühler aus Bleirohr und eine Kupferscheibe gekühlt. Die Interferometerschienen und Spiegel waren zum Schutz gegen Luftströmungen mit Asbest und Zellstoffwatte umkleidet.

g) Verlauf der Messungen: Die Messungen verliefen in der Weise, daß nach Einstellung einer überall möglichst gleichen und konstanten Ofentemperatur das Jod vollständig im Ende des Ansatzrohres mit flüssiger Luft kondensiert und ein möglichst kleiner, konstanter Gang der Interferenzstreifen mit Hilfe der Kühler einreguliert wurde. Dann wurde der Gang während 10 Minuten mit Hilfe des Ramsden-Okulars beobachtet. Nunmehr wurde von einem der zwei an der Messung Beteiligten das Dewar-Gefäß mit der flüssigen Luft unter ständiger Beobachtung der Streifen gegen den kleinen Handofen vertauscht, der schon vorher auf die Meßtemperatur angeheizt worden war. Das Jod verdampfte und es wurden die dabei wandernden, ganzen Streifen gezählt. Nach beendigtem Verdampfen, das je nach der Meßtemperatur 1 bis 4 Minuten benötigte, wurde der Streifengang wieder während der folgenden 10 Minuten beobachtet. Meistens war der Endgang gegenüber dem Anfangsgang etwas geändert. Durch graphische Extrapolation der beiden Gänge auf die mittlere Zeit des Verdampfens wurden die Bruchteile der Streifen ermittelt, die infolge des Verdampfens gewandert waren.

Da die Gänge sowie ihre Änderung bei den verschiedenen Zählungen vollkommen zufällig, sowohl positiv als auch negativ waren, wurde die Unsicherheit,

welche die Extrapolation auf die *mittlere* Verdampfungszeit mit sich brachte, durch die Mittelbildung weitgehend beseitigt. Durch Probemessungen an einem vollkommen evakuierten Quarzrohr ohne Jodfüllung hatten wir uns vorher überzeugt, daß durch die Vertauschung des Dewar-Gefäßes gegen den Hilfsofen und umgekehrt keine sprunghafte Änderung der Streifenstellung eintrat, die eventuell einen systematischen Fehler hätte bedingen können. Bei einer gegebenen Temperatur wurden mindestens vier Bestimmungen der Streifenzahl ausgeführt. Es wurde abwechselnd bei höheren und bei tieferen Temperaturen gemessen und dabei für die weiter unten angeführten Einwaagen kein systematischer Gang der Streifenzahl bei einer bestimmten Temperatur festgestellt, der auf eine Änderung der Rohrfüllung hätte schließen lassen.

2. Bestimmung der Dichte.

Die Bestimmung des Rohrvolumens geschah vor und nach der Ausführung der Brechungsindexmessungen durch Auswägen mit doppelt destilliertem Wasser. Das Volumen der Ansatzkapillare wurde durch Auswägen und Kalibrieren mit Quecksilber ermittelt.

Da es sich bei den Einwaagen um sehr kleine Mengen Jod (2 bis 6 mg) handelte, die bis auf einige Promille genau bestimmt werden sollten, erschien als die geeigneste Methode zu ihrer Bestimmung die potentiometrische Titration. Je nach der Konzentration an freiem Jod in einer KJ-Lösung stellt sich an einer Pt-Elektrode ein bestimmtes Potential gegenüber einer Kalomelelektrode ein. Durch Zugabe von $Na_2S_2O_3$[1]) ändert sich dieses Potential gegenüber dem Jodverbrauch. Der Nachteil der Methode besteht darin, daß nach vollkommenem Verbrauch des Jods die Potentialeinstellung ziemlich unsicher ist, da sich dann an der Elektrode ein nur mehr schlecht definiertes Sauerstoffpotential einstellt. Die Folge davon ist, daß sich die Titrationskurve, in der man die Spannung oder die ihr entsprechende Brückenstellung gegen die Anzahl zugesetzter Kubikzentimeter Thiosulfatlösung aufträgt, nur ungenau festlegen läßt, sobald der Äquivalenzpunkt überschritten ist. Dadurch wird die Interpolation der Kurve am Äquivalenzpunkt ziemlich ungenau. Um den dadurch bedingten Fehler möglichst klein zu machen, ist man gezwungen, mit möglichst verdünnten Thiosulfatlösungen zu titrieren. Als am günstigsten erwies es sich, die Titration in $^1/_{10}$ norm. KJ-Lösung mit einer $^1/_{2000}$ norm. Na_2SO_3-Lösung auszuführen.

Es wurde die bekannte Poggendorfsche Kompensationsschaltung verwendet. Zur Kompensation diente ein Akkumulator, dessen Spannung sich während der Zeit einer Messung als genügend konstant erwies. Als Nullinstrument wurde ein hochempfindliches Galvanometer verwendet. Bei der Kompensation wurde der Kontakt auf der Brücke immer von der Seite einer zu großen Gegenspannung vom Akkumulator her auf den Strom Null eingestellt. Dabei wurde durch die jedesmal erfolgende Ausscheidung von Jod ein gewisser Fehler bedingt. Um seine Größe zu bestimmen, wurde mit gleichen Lösungen eine Titration mit zu großem und eine Titration mit zu kleinem Gegenpotential ausgeführt. Beide Titrationskurven sind in der Fig. 4 aufgezeichnet. Man sieht, daß bei der zweiten Titration nur

[1]) Die Titration mit As_2O_3 erwies sich als weniger genau, da sich eine exakte Einstellung des p_H in den verdünnten Lösungen nicht durchführen ließ.

0·01 cm³ $^1/_{2000}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung weniger verbraucht wurden als bei der ersten, das entspricht $1 \cdot 10^{-3}$ mg Jod, also weniger als 0·05% unserer Einwaagen.

Die Titrationen wurden in einer Atmosphäre von Stickstoff ausgeführt, der durch Hyposulfit von Sauerstoff befreit war. Ebenso war das zur Herstellung der Lösungen verwendete Wasser durch Destillation als alkalischer Pyrogallollösung unter Überleiten von O_2-freiem Stickstoff sorgfältig von Sauerstoff und CO_2 befreit worden.

Zur Titration wurde das Jod nach Beendigung der Brechungsindexmessungen im Ende der Ansatzkapillare (*E* in Fig. 3) am Meßrohr kondensiert, welches danach abgeschmolzen wurde. Dann wurde das abgeschmolzene Röhrchen aufgebrochen, und zwar unter Kühlung mit flüssiger Luft, um Verluste durch Verdampfen zu

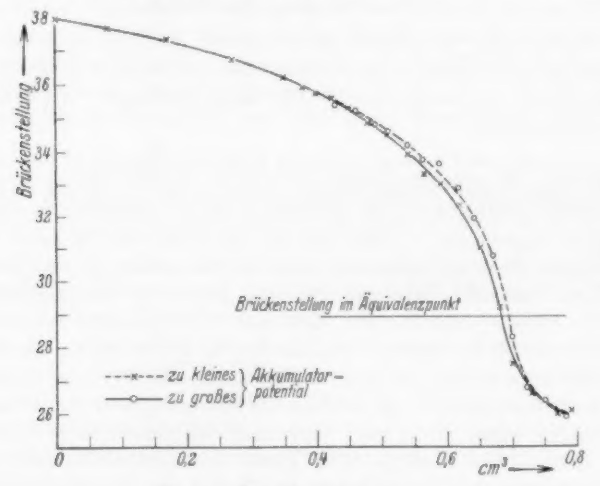


Fig. 4. Titrationskurven.

vermeiden, und das Jod durch Spülen mit einer gewogenen Menge $^1/_{10}$ norm. KJ-Lösung herausgelöst. Um die Lösung nicht unnötig zu verdünnen, wurde die größte Menge des Jods durch Zugabe einer $^1/_{200}$ norm. Thiosulfatlösung, deren Gewicht und Gehalt bestimmt waren, zur Reaktion gebracht und nur der letzte Rest potentiometrisch mit der $^1/_{2000}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

Zur Bestimmung des Gehaltes der zum Spülen benutzten KJ-Lösung an freiem Jod wurde genau in derselben Weise verfahren, wie bei den Titrationen des aus dem Quarzrohr herauskondensierten Jods, d. h. dieselbe Kapillare wurde in der gleichen Zeit mit einer gewogenen Menge der KJ-Lösung ausgespült, und für die Titration wurde die gleiche Zeit verwendet. Unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen wurden bei Probetitrationen immer reproduzierbare Ergebnisse erhalten.

Die $^1/_{200}$ norm. Thiosulfatlösung wurde gegen eine $^1/_{10}$ norm. $K_2Cr_2O_7$-Lösung eingestellt. Die mittlere Abweichung vom Mittel betrug bei vier Gehaltsbestimmungen 0·08% und die maximale Abweichung 0·1%. Die $^1/_{2000}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung wurde durch Verdünnen der $^1/_{200}$ norm. Lösung gewonnen.

3. Herstellung und Reinigung des Jods.

Das Jod wurde gewonnen durch Erhitzen von analysenreinem KJ und $K_2Cr_2O_7$ (von Kahlbaum) im Sauerstoffstrom und in Glaskapillaren hineinsublimiert, nachdem es zur Reinigung in einem sorgfältig mit flüssiger Luft getrockneten Sauerstoffstrom über KJ, geschmolzenes AgJ, schwach glühendes, auf Ton niedergeschlagenes Pt und dann zur Entfernung der letzten Feuchtigkeit im O_2-Strom durch ein 2 m langes Glasrohr sublimiert worden war. Darauf wurde das Jod im Vakuum in den Glaskapillaren eingeschmolzen und so für die Messungen aufbewahrt.

Zur Prüfung der Reinheit wurden drei der Jodkapillaren unter KJ-Lösung zertrümmert und das Jod potentiometrisch titriert. Es ergaben sich so für die drei Proben die Atomgewichte:

$$127{\cdot}08,\ 126{\cdot}69,\ 126{\cdot}94 \text{ oder im Mittel } 126{\cdot}9 \pm 0{\cdot}1$$

ein Wert, der sehr gut mit dem wahren Atomgewicht (126·92) übereinstimmt. Da diese Titrationen noch mit As_2O_3 ausgeführt worden waren, sind die etwas größeren Schwankungen der Einzelbestimmungen verständlich (vgl. S. 363).

4. Einfüllung des Jods in das Meßrohr.

Da die Jodeinwaagen sehr klein waren und die Messungen sich bis zu Temperaturen von 1000° erstreckten, war eine besonders peinliche Reinigung des Meßrohres erforderlich. Die ersten Versuche scheiterten daran, daß trotz Reinigung mit Chromschwefelsäure und doppelt destilliertem Wasser und trotz Ausglühen des Quarzrohres bei 1100° mit Sauerstoff und im Hochvakuum ($<0{\cdot}001$ mm) das Jod mit irgendwelchen Stoffen, die im Quarzrohr geblieben waren, reagierte, und so für die Refraktion keine reproduzierbaren Werte zu erhalten waren. Außerdem zeigte sich, daß während der Messungen die Quarzwände stark rekristallisierten, was offenbar auch auf eine Reaktion mit dem verunreinigten Jod hindeutete.

Erst durch langes Ausglühen des Rohres mit O_2, Cl_2 und J_2 und darauf folgendes Evakuieren über etwa 8 Stunden bei 1100° bis 1200° und bei einem Druck von weniger als 0·001 mm konnte das Rohr von allen schädlichen Verunreinigungen befreit werden, so daß nunmehr für die Streifenzahlen reproduzierbare Werte gefunden wurden. Vor allem wurde auch die Rekristallisationserscheinung selbst bei Messungen bis 1030° praktisch ganz zurückgedrängt.

Die Apparatur, die zur Reinigung des Quarzrohres und zum Einfüllen des Jods diente, ist schematisch in Fig. 5 gezeichnet. Der linke Teil bestand bis Sf aus Quarz. In der Falle F_{10} befand sich durch H_2SO_4 getrocknetes und durch Sublimation gereinigtes Bombenchlor und in der Falle F_4 durch Sublimation aus einer KJ-Lösung gereinigtes Jod, die beide zum Reinigen des Meßrohres Mr dienten. Der zum Ausheizen verwendete Sauerstoff wurde durch Z_3 und durch die mit flüssiger Luft gekühlte Falle F_6 in den Apparat eingelassen. Die Z waren Zertrümmerungsventile. Die mit flüssiger Luft gekühlten Fallen F sollten ein Zurückdiffundieren von Hg- bzw. Fettdämpfen verhindern. F_5 und F_8 waren mit Silikagel gefüllte Adsorptionsfallen, die die letzten Gasreste aus der Apparatur zu entfernen gestatteten. Das zur Messung dienende Jod befand sich bei T in einer Glaskapillare eingeschmolzen, die durch eine mit einem Eisenkern versehene Quarzbombe zertrümmert werden konnte.

Es wurde nacheinander mit Sauerstoff, mit Chlor und dann mit Jod ausgeheizt, nachdem die vorhergehende Substanz durch Abpumpen oder durch Herauskondensieren entfernt worden war. Zuletzt wurde, wie oben erwähnt, 8 Stunden lang evakuiert und dann bei *c* und *d* von der Vakuumapparatur abgeschmolzen. Durch das Ausheizen mit Sauerstoff wurden alle organischen Verunreinigungen beseitigt. Das Chlor wurde wegen seiner größeren Reaktionsfähigkeit und der größeren Flüchtigkeit eventueller Reaktionsprodukte verwendet.

Beim Ausheizen des Rohres mit Chlor setzte sich an der Stelle, wo das Quarzansatzrohr aus dem Ofen heraustrat (*e* in Fig. 5) manchmal ein brauner, leicht sublimierbarer Beschlag an, der auf die Reaktion des Chlors mit irgendwelchen Substanzen im Quarzrohr schließen ließ. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß

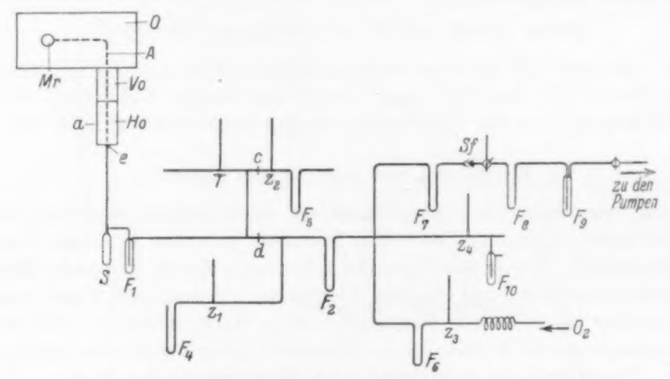


Fig. 5. Apparatur zur Jodeinfüllung in das Meßrohr.

es sich dabei um Reaktionsprodukte mit der Quarzwand selbst handelt. Die Zusammensetzung der Beschläge ließ sich wegen ihrer kleinen Menge leider nicht bestimmen.

Nach dem Abschmelzen der Vakuumapparatur bei *c* und *d* wurde die Jodkapillare bei T zertrümmert und das Jod nach F_1 und von dort in der gewünschten Menge in das Meßrohr hineinsublimiert. Darauf wurde nach Senken des Handofens die Quarzkapillare in der Höhe von *a* abgeschmolzen. Als wichtig erschien es dabei noch, daß das Abschmelzen des Quarzrohres mit Hilfe eines Kohlelichtbogens erfolgte, da bei hohen Temperaturen Quarzglas für Wasserstoff äußerst durchlässig ist, und der bei Verwendung eines Knallgasgebläses eindiffundierte Wasserstoff mit dem Jod hätte reagieren können. Im Falle von CO und CO_2, die bei der Verwendung des Kohlelichtbogens entstehen, ist die Gefahr des Eindiffundierens beim Abschmelzen vollkommen verschieden[1]).

Wurde die Einfüllung des Jods in das Quarzrohr in der angegebenen Weise durchgeführt, so blieb die Streifenzahl bei 300° trotz vieler zwischendurch ausgeführten Messungen bei Temperaturen bis zu 1030° innerhalb der Fehlergrenzen der Zählungen konstant.

[1]) So konnte bei der letzten Einwaage durch Emissionsspektralanalyse bei Anregung mit einer Hochfrequenzentladung kein CO nachgewiesen werden.

5. Genauigkeit der Messungen.

Die mittlere Abweichung vom Mittel betrug bei der Bestimmung der Streifenzahlen 0·03 Streifen oder je nach der Größe der Einwaage 0·3 bis 0·6% der gemessenen Streifenzahl. Bloß bei der Einwaage V ist mit einem etwas größeren absoluten Fehler zu rechnen, da sich in diesem Falle wegen der größeren Weite des Ansatzrohres (vgl. S. 362) Fehler in der Temperatureinstellung stärker auswirken konnten. Da die Temperatur an den Stellen, an denen die verschiedenen Öfen aneinander grenzten (vgl. Fig. 3), unter der mittleren Temperatur des Hauptofens lag, war die mittlere Temperatur des Quarzrohransatzes möglicherweise etwas zu tief, so daß bei der Einwaage V die Streifenzahlen etwas zu klein sein können. Doch dürfte der Fehler auch hier 0·5% nicht übersteigen. Bei den späteren Messungen wurde dieser Fehler durch Verkleinerung des Ansatzvolumens vermieden.

Beim Vergleich der Messungen an verschiedenen Einwaagen kommt dazu noch der Fehler in der Bestimmung der Jodmenge von höchstens 0·2%, sowie der Fehler der Volumen- und Längenmessung, die zusammen 0·1% nicht übersteigen dürften. Der gesamte Fehler kann demnach je nach der Größe der Einwaage 0·6 bis 0·9% betragen.

C. Ergebnisse der Messungen und Vergleich mit älteren Literaturangaben.

Die Ergebnisse der Streifenzählungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Es bedeuten darin z die beobachtete Zahl der Streifen und Δz deren mittlere Abweichung vom Mittel. Wie ersichtlich, nimmt beginnend bei etwa 400° bis 600° die Streifenzahl um ungefähr 11 bis 15% ab. Zur weiteren Auswertung der Messungen wurden mit Hilfe der durch die Meßpunkte gelegten Kurven (Fig. 6) die Streifenzahlen für runde Temperaturen interpoliert. Für diese Temperaturen wurden weiter die an der Wand des Meßrohres adsorbierten Jodmengen nach der in der folgenden Arbeit beschriebenen Methode ermittelt. Durch Abzug der adsorbierten Menge von der Gesamtmenge des Jods (m_0) wurde die wahre Jodmenge im Gasraum m_g erhalten. Die Werte von m_g sind mit den durch Interpolation gewonnenen Streifenzahlen z in der Tabelle 2 wiedergegeben. Aus ihnen wurde nach der Formel:

$$R = \frac{2}{3}(n-1)\frac{M}{d} = \frac{2}{3}\frac{z \cdot \lambda}{L} \cdot \frac{M \cdot v}{m_g} \qquad (1)$$

die ebenfalls in der Tabelle angegebene Molrefraktion R für $\lambda = 656{\cdot}3\ \mathrm{m}\mu$ berechnet.

Nach der Tabelle 2 erweist sich die Molrefraktion als stark von der Temperatur abhängig. Die Abnahme der Refraktion setzt bei Temperaturen zwischen 400° und 600° ein, bei denen auch nach den später zu erwähnenden Messungen von Bodenstein und anderen die

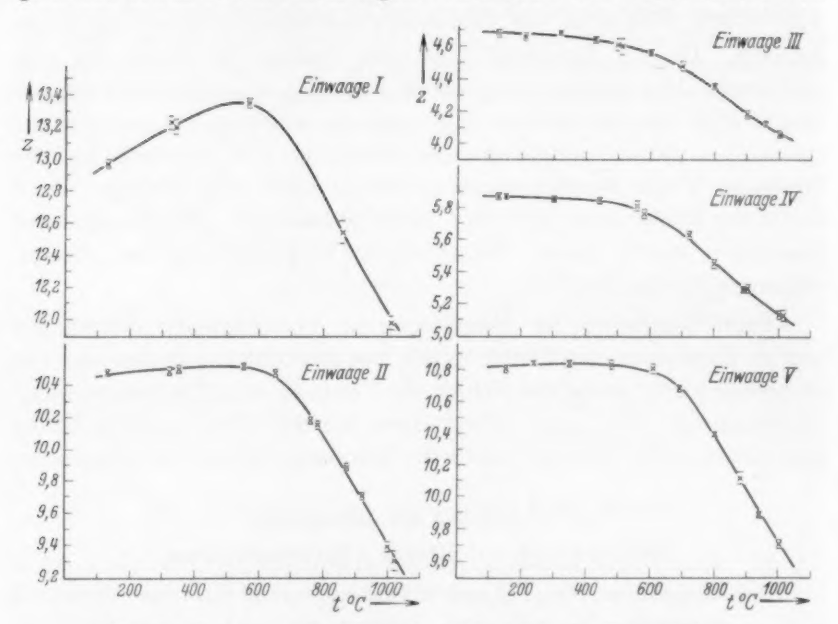


Fig. 6. Gemessene Streifenzahl als Funktion der Temperatur.

Dissoziation der Moleküle in Atome beginnt. Weiter nimmt bei Temperaturen bis etwa 400° die Refraktion deutlich mit steigender Konzentration der Rohrfüllung ab.

Die Abnahme der Refraktion mit steigender Temperatur, die bis 1000° mehr als 10% beträgt, kann nicht dadurch erklärt werden, daß bei den hohen Temperaturen das Jod etwa durch eine Reaktion mit der Quarzwand des Meßrohres verbraucht wird; denn ein Umsatz von etwa 10% des Jods hätte sich bei den Dissoziationsmessungen bemerkbar machen müssen. Andererseits hat Brauer[1]) tatsächlich eine, wenn auch nur geringe, Reaktion von Jod mit Quarz beobachten können.

[1]) Brauer, G., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 435. Die Arbeit wurde uns vor der Drucklegung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1. Ergebnisse der Streifenzählungen.

Einwaage Nr. I			II			III			IV			V		
t° C	z	$\Delta z \cdot 10^2$	t° C	z	$\Delta z \cdot 10^2$	t° C	z	$\Delta z \cdot 10^2$	t° C	z	$\Delta z \cdot 10^2$	t° C	z	$\Delta z \cdot 10^2$
130	4·68	2	130	5·87	2	130	10·48	2	150	10·80	2	130	12·97	3
210	4·66	2	150	5·87	2	320	10·49	3	240	10·84	1	325	13·23	4
320	4·68	1	300	5·85	2	350	10·50	3	350	10·84	2	340	13·20	5
430	4·64	2	440	5·84	2	550	10·52	2	480	10·83	3	570	13·35	3
500	4·61	4	560	5·81	3	650	10·48	2	610	10·81	3	860	12·54	7
510	4·60	5	580	5·76	3	760	10·18	2	690	10·68	2	1010	11·98	4
610	4·56	1	720	5·63	2	780	10·15	3	800	10·40	1			
700	4·48	3	800	5·50	3	870	9·89	2	880	10·12	4			
800	4·36	1	890	5·29	2	920	9·70	2	940	9·89	1			
900	4·18	3	900	5·30	3	1000	9·39	3	1000	9·71	3			
960	4·13	1	1000	5·13	3	1020	9·30	6						
1000	4·06	2	1010	5·13	4									

Tabelle 2. Gemessene Refraktion als Funktion der Temperatur.

Einwaage Nr.	I			II			III			IV			V		
L in cm	121·24			120·54			121·24			120·54			120·24		
V in cm³	148·69			143·35			148·74			143·36			152·99		
m_0 in mg	2·039			2·492			4·711			4·719			6·313		
t° C	z	m_g	R	z	m_g	R	z	m_g	R	z	m_g	R	z	m_g	R
150	4·68	2·008	31·75	5·87	2·453	31·61	10·47	4·630	30·76	10·82	4·645	30·77	13·00	6·218	29·55
300	4·67	2·018	31·53	5·86	2·465	31·41	10·50	4·662	30·70	10·83	4·669	30·65	13·16	6·249	29·78
400	4·65	2·021	31·35	5·85	2·469	31·31	10·51	4·669	30·68	10·83	4·670	30·65	13·28	6·268	29·96
500	4·62	2·022	31·14	5·82	2·470	31·14	10·52	4·671	30·70	10·83	4·677	30·60	13·35	6·260	30·17
600	4·56	2·021	30·75	5·75	2·469	30·78	10·50	4·669	30·66	10·80	4·676	30·53	13·33	6·258	30·13
650	4·52	2·021	30·49	5·70	2·470	30·50	10·45	4·670	30·51	10·75	4·676	30·39	13·24	6·259	29·92
700	4·47	2·023	30·12	5·64	2·472	30·16	10·38	4·675	30·28	10·68	4·682	30·15	13·12	6·266	29·62
750	4·42	2·025	29·76	5·57	2·474	29·76	10·25	4·678	29·88	10·55	4·685	29·77	12·98	6·270	29·29
800	4·35	2·026	29·27	5·47	2·476	29·21	10·10	4·681	29·43	10·40	4·688	29·33	12·78	6·273	28·82
850	4·27	2·027	28·72	5·38	2·477	28·71	9·92	4·683	28·89	10·23	4·690	28·84	12·57	6·276	28·34
900	4·18	2·029	28·12	5·28	2·479	28·16	9·75	4·687	28·37	10·04	4·694	28·28	12·37	6 282	27·86
950	4·12	2·030	27·67	5·20	2·480	27·72	9·58	4·689	27·87	9·87	4·696	27·79	12·19	6·284	27·45
1000	4·07	2·031	27·33	5·13	2·482	27·33	9·41	4·693	27·35	9·72	4·701	27·34	12·04	6·290	27·09

Es wurden daher Versuche ähnlich den bei BRAUER beschriebenen ausgeführt, bei denen durch ein auf 1050° erhitztes Quarzrohr Jod in schnellem Strom hindurchsublimiert wurde. Dabei wurde sorgfältig auf vollkommene Reinheit des Jods und des Quarzrohres geachtet und die Strömungsgeschwindigkeit so einreguliert, daß am Ofenausgang die Joddrucke ungefähr denen entsprachen, wie sie bei den Refraktionsmessungen vorlagen. Trotz mehrfacher Wiederholung konnten wir keine Reaktion durch Veränderung des Quarzrohres feststellen. Das positive Ergebnis bei BRAUER läßt sich vielleicht auf seine extremeren Bedingungen zurückführen: auf Temperaturen von über 1100°, stärkeren Temperaturabfall am Ofenausgang, größeren Druck und wohl auch größere Strömungsgeschwindigkeit des Joddampfes. Möglicherweise ist die Reaktion bei ihm durch eine Verunreinigung des Jods durch Spuren von Wasser bedingt worden, die sich nur durch besondere Vorsichtsmaßregeln entfernen lassen. Jedenfalls ist aus unseren Versuchen zu schließen, daß bis 1050° eine eventuelle Reaktion nur sehr geringfügig sein kann und die Refraktionsmessungen nicht beeinflussen kann.

Von früheren Messungen sind die von HURION[1]) und von CUTHBERTSON[2]) zu erwähnen. Ersterer fand für rotes Licht den Wert 30·6 cm³, während sich nach CUTHBERTSON für $\lambda = 643·8\ m\mu$ der Wert 31·3 und für 610 mμ der Wert 32·3 cm³ ergibt. Ein exakter Vergleich dieser Werte mit den von uns gefundenen Ergebnissen, die je nach der Konzentration bei den Meßtemperaturen der älteren Autoren von 200° bis 300° zwischen 29·8 und 31·5 cm³ liegen, läßt sich leider nicht durchführen, da bei HURION keine Angaben über die Konzentration vorliegen, die Dichteabhängigkeit also nicht in Rechnung gesetzt werden kann und außerdem kein monochromatisches Licht verwandt wurde, und da die Werte von CUTHBERTSON sich nicht ohne weiteres auf unsere Wellenlänge umrechnen lassen, weil Joddampf auch im Wellenlängenbereich von 600 bis 700 mμ anomale Dispersion aufweist. Da CUTHBERTSON bei etwas höheren Konzentrationen gemessen hat, würde man wegen der Dichteabhängigkeit (vgl. S. 372) kleinere Werte erwarten, als die von uns gemessenen. Die danach zu groß erscheinenden Werte bei CUTHBERTSON könnten durch eine starke Zunahme der Refraktion mit abnehmender Wellenlänge bedingt sein.

[1]) HURION, Ann. de l'Ec. Sup. **6** (1877) 380. [2]) CUTHBERTSON, C. und M., Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **231** (1913) 1.

D. Diskussion der Resultate.

1. Berechnung der Refraktion der Atome und Moleküle.

Man ist ohne weiteres zu dem Ansatz berechtigt, daß sich die gemessene Refraktion additiv aus der Refraktion der Moleküle und Atome zusammensetzt. Es gilt danach also für 1 Mol Jod:

$$R = 2\alpha R_A + (1-\alpha) R_M, \tag{2}$$

wobei α den Dissoziationsgrad der Moleküle bedeutet. Da das erste Absorptionsgebiet der Jodatome [die Resonanzwellenlänge beträgt nach den Messungen von MacLeod[1]) 183 mμ] sehr weit von der roten Wasserstofflinie entfernt liegt, ist der Einfluß der Dämpfung verschwindend klein und somit die Atomrefraktion R_A von der Konzentration unabhängig. Eine Temperaturabhängigkeit von R_A könnte dadurch zustande kommen, daß die Zahl der Atome im ersten Elektronenanregungszustand, einem $^2P_{1/2}$-Term, mit steigender Temperatur zunehmen muß. Die Anregungsenergie dieses Terms beträgt 1·1 Volt = 25 kcal. Aus dem Boltzmannschen Satz folgt daraus bei 1000° C für das Verhältnis der Zahl der Atome im Grundzustand und im ersten Anregungszustand $N_1 : N_2 = 10^5 : 1$. Die Konzentration der angeregten Atome ist also auch bei den höchsten Meßtemperaturen viel zu gering, um eine Rolle zu spielen.

Da andererseits die Messungen in der unmittelbaren Nähe der Absorptionsbanden der Moleküle ausgeführt wurden, ist zu erwarten, daß die Refraktion des Moleküls infolge der Auswirkung der Dämpfung konzentrationsabhängig ist. Da die Absorption außerdem stark von der Temperatur abhängt, wird R_M auch eine Funktion der Temperatur sein.

Um auf Grund unserer Messungen zunächst einen Näherungswert R'_A für die Atomrefraktion zu erhalten, rechnen wir nach der Formel:

$$R'_A = R - (1-\alpha) R^0_M / 2\alpha, \tag{3}$$

wobei für R^0_M die Molekülrefraktion der jeweiligen Einwaage bei 300° gesetzt wird.

Die Werte für den Dissoziationsgrad α wurden nach den Messungen von Bodenstein und Starke[2]), sowie von Braune und Ramstetter[3]) berechnet. Es wurde dabei über die beiderseitigen Meßergebnisse gemittelt. Die Genauigkeit der α-Werte dürfte ±0·01 betragen. Die Ergebnisse von de Vries und Rodebush[4]) wurden

[1]) MacLeod, J. H., Physic. Rev. (2) **45** (1934) 289. [2]) Bodenstein, M. und Starke, G., Z. Elektrochem. **16** (1910) 966. [3]) Braune, H. und Ramstetter, H., Z. physik. Chem. **102** (1922) 408. [4]) de Vries, Th. und Rodebush, W. H., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 656.

zur Berechnung nicht herangezogen, da die von ihnen angewandte Diffusionsmethode Werte ergeben hat, die größere Abweichungen gegenüber den Ergebnissen der anderen Autoren aufweisen.

Die Werte von α und R'_A sind für Temperaturen oberhalb 700° in der Tabelle 3 zusammengestellt. In der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit von R'_A kommt nach dem oben Gesagten die Abhängigkeit der Molrefraktion von diesen Größen zum Ausdruck. Da

$$R'_A - R_A = \frac{1-\alpha}{2\alpha}\left[R_M(c,t) - R_M^0(c)\right] \tag{4}$$

ist, muß mit steigender Temperatur und abnehmender Dichte ($\alpha \rightarrow 1$) R'_A gegen den Grenzwert R_A streben. Zur weiteren Berechnung wurden daher die Werte von R'_A bei konstanter Temperatur auf die Konzentration Null extrapoliert. Da bei den höchsten Meßtemperaturen die Dissoziation sehr weitgehend ist und wegen der nur sehr geringen Abhängigkeit des R'_A von der Konzentration erhält man den Wert von $R'_{A(c=0)} = R_A$ mit genügender Genauigkeit durch lineare Extrapolation der R'_A-Werte für die Einwaagen I bis IV ($c < 3{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ g/cm³) und für die Temperaturen über 900°. Die R'_A-Werte für die größte Einwaage V ($c = 4{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ g/cm³) liegen gegenüber diesen Geraden systematisch zu tief, was aber möglicherweise durch das größere Volumen des Meßrohransatzes bedingt sein kann (vgl. S. 362). Als Mittelwert ergibt sich aus den drei Extrapolationen bei 900°, 950° und 1000° der Wert $R_A = 13{\cdot}4$ cm³, mit einem wahrscheinlichen Gesamtfehler von $\pm 0{\cdot}2$ cm³.

Tabelle 3. Scheinbare Atomrefraktion R'_A.

Einwaage Nr.	I		II		III		IV		V	
$t°$ C	α	R'_A	α	R'_A	α	R'_A	α	R'_A	α	R'_A
700	0·29	13·3	0·26	13·3	0·20	14·3	0·20	14·1	0·18	14·4
750	0·40	13·5	0·36	13·4	0·29	13·9	0·29	13·8	0·25	13·9
800	0·52	13·6	0·48	13·4	0·39	13·7	0·39	13·6	0·34	13·5
850	0·63	13·5	0·59	13·4	0·50	13·5	0·50	13·5	0·45	13·3
900	0·74	13·5	0·70	13·4	0·61	13·5	0·61	13·4	0·56	13·2
950	0·82	13·4	0·79	13·4	0·71	13·4	0·71	13·3	0·67	13·1
1000	0·88	13·4	0·86	13·3	0·79	13·2	0·79	13·2	0·75	13·1

Auf Grund des Wertes $2\,R_A = 26{\cdot}8$ cm³ wurden nach der Formel (2) die Werte von R_M berechnet. Sie sind in der Tabelle 4 und in der Fig. 7 für Temperaturen bis 850° wiedergegeben. Für noch höhere Temperaturen steigt die Fehlergrenze sehr stark an und kann wesentlich größer als 1 cm³ werden.

Tabelle 4.
Molekülrefraktion als Funktion von Dichte und Temperatur.

Einwaage Nr.	I		II		III		IV		V	
$c \cdot 10^5$ in g/cm³	1·37		1·74		3·17		3·29		4·13	
t° C	α	R_M	α	R_M	α	R_M	α	R_M	α	R_M
150		31·8		31·6		30·8		30·8		29·6
300		31·5		31·4		30·7		30·7		29·8
400	0·01	31·4	0·01	31·4	0·01	30·7	0·01	30·7	0·01	30·0
500	0·04	31·3	0·04	31·3	0·03	30·8	0·03	30·7	0·03	30·3
600	0·13	31·3	0·11	31·3	0·09	31·0	0·09	30·9	0·07	30·4
650	0·20	31·4	0·18	31·3	0·14	31·1	0·14	31·0	0·12	30·3
700	0·29	31·5	0·26	31·3	0·20	31·2	0·20	31·0	0·18	30·2
750	0·40	31·7	0·36	31·4	0·29	31·1	0·29	31·0	0·25	30·1
800	0·52	31·9	0·48	31·4	0·39	31·1	0·39	31·0	0·34	29·7
850	0·63	32·0	0·59	31·4	0·50	31·0	0·50	30·9	0·45	29·6

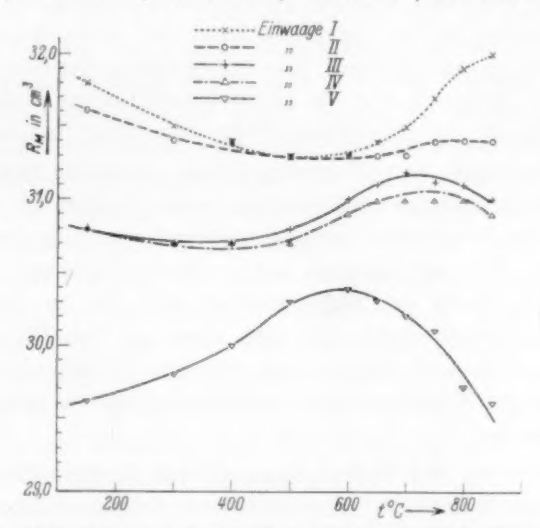


Fig. 7. Refraktion der Jodmoleküle als Funktion der Temperatur.

2. Abhängigkeit der Molekülrefraktion von Konzentration und Temperatur.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Molekülrefraktion ist durch die mit steigender Konzentration zunehmende Dämpfung bedingt. Zu ihrer Berücksichtigung hat man von der Formel:

$$R = \frac{2}{3}(\mathfrak{n}-1)\frac{M}{d} = \frac{2}{3}(n-1)\frac{M}{d} - \frac{2}{3}ik\frac{M}{d} = \sum_j \frac{c_j}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\,\delta_j \nu} \tag{5}$$

auszugehen. Durch Aufspalten in Real- und Imaginärteil ergibt sich:

$$R = \frac{2}{3}(\mathfrak{n}-1)\frac{M}{d} = \sum_j \frac{c_j(\nu_j^2 - \nu^2)}{(\nu_j^2-\nu^2)^2 + \delta_j^2\nu^2}. \tag{6}$$

Da es sich bei den in den Versuchen gegebenen Konzentrationen im wesentlichen um Stoßdämpfung handeln dürfte, ist δ_j proportional der mittleren Zahl der Zusammenstöße pro Sekunde, also proportional zu $c\sqrt{T}$. Der Proportionalitätsfaktor F ist ein Maß für den Wirkungsquerschnitt der Moleküle bei den Zusammenstößen. Es ergibt sich so:

$$R = \Sigma \frac{c_j (\nu_j^2 - \nu^2)}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + F_j c^2 T \cdot \nu^2}. \qquad (7)$$

Je nachdem ν_j^2 größer oder kleiner als ν^2 ist, sind die Summanden j positiv oder negativ, und bedingt die Dämpfung einen Abfall oder einen Anstieg der Refraktion mit steigender Konzentration. Da die Versuche eine Abnahme der Refraktion mit steigender Dichte ergeben haben, ist zu schließen, daß im wesentlichen Banden mit $\nu_j^2 > \nu^2$ für den Dämpfungseffekt bei der Wellenlänge der roten Wasserstofflinie verantwortlich zu machen sind. Eine Abschätzung der Größenordnung von F ergibt, daß sich nur die nächstbenachbarten Rotationslinien des Jodspektrums im Dämpfungseffekt bemerkbar machen dürften.

Man wird nach der Gleichung (7) zu erwarten haben, daß in erster Näherung, solange die Dämpfung nicht zu groß ist, die Refraktion R_M sich bei konstanter Temperatur durch eine Gleichung von der Form $R = A - Bc^2$ wiedergeben läßt. Diese Gleichung wird auch tatsächlich innerhalb der Fehlergrenzen von den in der Tabelle 4 angeführten Werten erfüllt. Da sich aber aus den Werten für die Konstanten A und B nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf die Größen C_j, ν_j und F_j ziehen lassen, soll hier auf eine nähere Diskussion verzichtet werden.

Die Änderung der Refraktion mit der Temperatur muß nach der Dispersionstheorie in unmittelbarem Zusammenhang mit der Änderung der Lichtabsorption stehen. Die Abhängigkeit der letzteren von der Temperatur beim Jod ist besonders in einer Arbeit von Pringsheim[1]) untersucht worden. Danach findet mit steigender Temperatur eine Zunahme der Absorption im Rot und eine Abnahme der Absorption im Gelb und Grün statt. Zur Erklärung dieses Verhaltens nimmt man an, daß die langwelligeren Banden durch die Absorption von Molekülen mit höher angeregten Schwingungsniveaus bedingt sind. Da die Zahl dieser Moleküle mit steigender Temperatur zunimmt, muß auch ihre Absorption ansteigen.

---

[1]) Pringsheim, P., Z. Physik 5 (1921) 130.

Den stärksten Einfluß auf die Refraktion bei $\lambda = 656{\cdot}3$ mμ werden die in unmittelbarer Nachbarschaft dieser Wellenlänge befindlichen Banden besitzen. Nach der Zusammenstellung bei Mecke[1]) kommen danach drei Banden in Frage, die durch Absorption von Molekülen bedingt sind, deren Ausgangszustände die Schwingungsquantenzahlen 4, 5 bzw. 6 besitzen[2]). Da also die Ausgangszustände verschiedene Energie aufweisen, muß die Zahl der Moleküle für jeden der Zustände und damit die Stärke der zugehörigen Banden sich in verschiedener Weise mit der Temperatur ändern. Das bedingt auch eine verschieden starke Änderung der zugehörigen Dispersionsglieder, wodurch der ziemlich komplizierte Temperaturverlauf von R_M verständlich erscheint.

Die von Wood und Kimura[3]), sowie von Dobbie und Fox[4]) gegebene Deutung der Temperaturabhängigkeit der Absorption des Joddampfes als bedingt durch eine mit abnehmender Temperatur zunehmende Assoziation zu höher polymeren Molekülen erscheint dagegen nicht stichhaltig. Die Abnahme der Molekülrefraktion mit steigender Konzentration ließe sich zwar dadurch erklären, doch würde die dann zu erwartende Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen bei Erhöhung der Dichte bisher nicht beobachtet. Weiter erscheint es danach unverständlich, warum die Molekülrefraktion bei den kleineren Einwaagen in dem Temperaturintervall von 150° und 600° mit steigender Temperatur abnimmt. Denn auf Grund der Assoziationsannahme sollte sich steigende Temperatur in der gleichen Weise wie wachsende Verdünnung auswirken, d. h. eine Zunahme der Refraktion mit sich bringen, unabhängig von der Größe der Einwaage.

3. Diskussion des Wertes für die Atomrefraktion.

a) Extrapolation auf $\lambda = \infty$.

Für die Wellenlänge $\lambda = 656{\cdot}3$ mμ ergab sich für die Refraktion der Atome $13{\cdot}4 \pm 0{\cdot}2$ cm³, für die der Moleküle findet man durch Extrapolation auf die Konzentration Null bei 300° $32{\cdot}2 \pm 0{\cdot}2$ cm³. Es

---

[1]) Mecke, R., Ann. Physik (4) **71** (1923) 104. [2]) Loomis, F. W., Physic. Rev. (2) **29** (1927) 112 gibt andere Quantenzahlen an, das Wesentliche ist aber, daß auch bei ihm die drei in Frage kommenden Banden durch Absorption von Ausgangszuständen verschiedener Energie bedingt werden. [3]) Wood und Kimura, Philos. Mag. **35** (1915) 252. [4]) Dobbie, I. I. und Fox, J. J., Proc. Roy. Soc. London (A) **99** (1921) 456.

findet bei der Zusammenlagerung der Atome zum Molekül also eine Vergrößerung der Refraktion um 5·4 cm^3 statt. Sie ist natürlich im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß die Messungen im Gebiet der Bandenabsorption des Moleküls erfolgte. Die Verhältnisse bei $\lambda = \infty$ können erst dann näher diskutiert werden, wenn Dispersionsmessungen am Molekül vorliegen. Die bisher in dieser Richtung von JULIUS und V. D. PLAATS[1]) sowie von SEGRÈ[2]) ausgeführten qualitativen Versuche sind zur Klärung der Frage nicht hinreichend.

Zur Extrapolation der Atomrefraktion auf unendlich lange Wellen kann man, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, eine eingliedrige Dispersionsformel von der Form

$$R = \frac{R_\infty \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \tag{8}$$

benutzen. Die Eigenwellenlänge λ_0 gibt dabei den Schwerpunkt der Absorption an, an welcher die Resonanzlinie und das sich an die Seriengrenze anschließende Kontinuum wesentlich beteiligt sind. Die dazwischenliegenden Linien besitzen im allgemeinen geringere Intensität. Bei Atomen und Molekülen mit abgeschlossenen Schalen (z. B. bei Edelgasen und Halogenwasserstoffen) ist der Schwerpunkt sehr zugunsten des Kontinuums verschoben, d. h. die Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines solchen Moleküls ist kleiner als die für seine Ionisierung. Bei Atomen mit nicht abgeschlossenen Schalen (z. B. den Alkali- und Erdalkalimetallen) macht dagegen die Absorption der Resonanzlinie bis zu 50% der Gesamtabsorption aus, so daß die Lage des Schwerpunktes zwischen Resonanzlinie und Seriengrenze fällt. Da das Jodatom ebenfalls eine nicht abgeschlossene äußere Schale besitzt, ist auch hier mit einem analogen Verhalten zu rechnen.

Für die Resonanzwellenlänge des Jodatoms ergibt sich nach den Messungen von MACLEOD[3]) der Wert $\lambda = 183$ mμ. Die Seriengrenze selbst ist bisher noch nicht beobachtet worden. Aus Elektronenstoßmessungen von FRUTH und DUFFENDACK[4]) ergibt sich für die Ionisierungsenergie ein Wert von 8·0 Volt. Das entspricht einer Wellenlänge von 156 mμ für die Seriengrenze. Eine untere und eine obere Grenze für R_∞ dürfte man also dann erhalten, wenn man für λ_0 einmal die Resonanzwellenlänge, das andere Mal die Wellenlänge der

[1]) JULIUS, W. H. u. V. D. PLAATS, B. J., Z. Photogr. **10** (1912) 62. [2]) SEGRÈ, E., Atti Accad. Lincei (6) **10** (1929) 590. [3]) MACLEOD, loc. cit. [4]) FRUTH, H. F. und DUFFENDACK, O. S., Physic. Rev. (2) **27** (1926) 248.

Seriengrenze in Formel (8) einsetzt. Es ergeben sich unter Zugrundelegung der angegebenen Wellenlängen und des Wertes

$$R_{656·3} = 13·4 \pm 0·2 \text{ cm}^3$$

die Werte 12·4 bzw. 12·6 cm³. Der Mittelwert 12·5 cm³ ist mit einem wahrscheinlichen Gesamtfehler von ±0·3 cm³ behaftet.

b) Vergleich mit der Atomrefraktion der benachbarten Elemente.

Zunächst sei die Refraktion des atomaren Jods mit der des Xenons und des Caesiums verglichen. Die Refraktion des Xenons ergibt sich nach den Messungen von CUTHBERTSON für $\lambda = \infty$ zu 10·2 cm³ [1]). Die Refraktion des Caesiums ist bisher nicht gemessen worden. Doch läßt sie sich aus den Messungen der Wellenlängen und der relativen Intensität der Absorptionslinien [2]) abschätzen, wobei die Unsicherheit des berechneten Wertes der Refraktion höchstens 20% beträgt.

Es ist nämlich $R_\infty = 1·45 \cdot 10^{31} \Sigma f_i \lambda_i^2 / c^2$ (c = Lichtgeschwindigkeit). Dabei verhalten sich die f_i-Werte wie die relativen Intensitäten V_i. Wie die Tabelle 5 zeigt, in der die Summe der V_i-Werte für die beiden Resonanzlinien gleich 1 gesetzt ist, nehmen die V_i-Werte sehr stark mit wachsender Hauptquantenzahl des Endzustandes ab, ein Verhalten, das auch bei allen anderen Alkaliatomen beobachtet wurde. Von der Quantenzahl 4 ab braucht daher die Aufspaltung der Linien nicht mehr berücksichtigt zu werden, und der Einfluß der Glieder mit einer höheren Quantenzahl als 5 ist überhaupt zu vernachlässigen. Der Wert der Intensität für die kontinuierliche Absorption an der Seriengrenze ist nicht beobachtet worden. Er wurde in Analogie zu dem Befund beim Na zu 0·1 angesetzt.

Tabelle 5. Linienintensitäten der Hauptserie des Caesiums.

Term 1 s—mp	λ_i in mμ	V_i	f_i	$10^{30} \cdot f_i \cdot \lambda_i^2 / c^2$
2 p_1	894·3	0·333	0·298	2·65
2 p_2	852·1	0·667	0·596	4·81
3 p_1	459·3	0·003	0·003	—
3 p_2	455·5	0·012	0·011	0·03
4 p	388·2	0·003	0·003	—
5 p	361·4	0·001	0·001	—
Seriengrenze	318·3	0·1	0·089	0·01
				$10^{30} \cdot \Sigma f_i \lambda_i^2 / c^2 = 7·50$

[1]) Vgl. 1. Mitteilung, S. 117. [2]) FÜCHTBAUER, CHR. u. JOOS, G., Physik. Z. **23** (1922) 73 und MINKOWSKI, R. und MÜHLENBRUCH, W., Z. Physik **63** (1930) 198.

Aus den V_i wurden die f_i-Werte auf Grund des f-Summensatzes von THOMAS und KUHN[1]) berechnet, nach dem $\Sigma f_i = 1$ sein muß. Es ergibt sich so aus den Werten der Tabelle 5

$$R_\infty = 1{\cdot}45 \cdot 10^{31} \cdot \Sigma f_i \lambda_i^2 / c^2 = 108 \text{ cm}^3$$

als der Anteil, den das Leuchtelektron an der Refraktion des *Cs*-Atoms besitzt. Für den Refraktionsanteil des Rumpfes können wir in erster Näherung die Refraktion des *Cs*-Ions mit 7 cm³ [2]) einsetzen und erhalten so für die Gesamtrefraktion des *Cs*-Atoms den Wert $R_\infty = 115$ cm³.

Die Atomrefraktion für $\lambda = \infty$ durchläuft also in der Reihe $J\,(12{\cdot}5) - X\,(10{\cdot}2) - Cs\,(115)$ bei X ein Minimum. Bei Anlagerung eines Elektrons unter gleichzeitiger Erhöhung der Kernladung findet also eine Verminderung bzw. eine Erhöhung der Refraktion statt, je nachdem, ob eine abgeschlossene Schale gebildet oder ob eine neue Schale begonnen wird. Die Abgeschlossenheit einer Schale bedingt also eine starke Verfestigung der Elektronenhülle.

c) Der durch die Anlagerung eines Elektrons bedingte refraktometrische Effekt.

Wir wollen nunmehr den Effekt betrachten, der bei der Anlagerung eines Elektrons einmal an ein Jodatom, das andere Mal an ein *Cs*-Ion auftritt. Es ist $R_{J^-} - R_J = 18{\cdot}1 - 12{\cdot}5 = 5{\cdot}6$ [3]) und $R_{Cs} - R_{Cs^+} = 108 - 6{\cdot}5 = 101{\cdot}5$ [4]). Es findet also beidesmal bei der Anlagerung eines Elektrons eine Erhöhung der Refraktion statt. Während sie aber beim Jod etwa die Hälfte von R_J beträgt, nimmt die Refraktion des Cs^+-Ions um etwa das 16fache ihres Wertes zu. Es ist also auch hier wieder die starke Refraktionsverminderung (verfestigende Wirkung) bei der Ausbildung einer abgeschlossenen Schale zu erkennen.

Nach einer oben schon angegebenen Formel gilt:

$$R_\infty = 1{\cdot}61 \cdot 10^{10} \Sigma f_i \cdot \lambda_i^2 .$$

Die Erhöhung der Refraktion beim Übergang vom Jodatom zum Jodion kommt danach einmal dadurch zustande, daß die f_i-Werte infolge der Vergrößerung der Zahl der Elektronen zunehmen, dann

[1]) THOMAS u. KUHN, vgl. z. B. Handbuch der Physik. Bd. XXIV/1. [2]) Vgl. XXX. Mitteilung, S. 118. [3]) Vgl. 3. Mitteilung, S. 183. [4]) Der Wert für das Cs^--Ion ist der 1. Mitteilung entnommen. Er kann wegen der Vernachlässigung der Dispersion noch etwas zu hoch sein.

aber auch durch Erhöhung des Wertes für die Wellenlänge der Resonanzlinie. Denn aus dem Wert für die Elektronenaffinität des Jodatoms von 74 kcal[1]) berechnet sich die Lage des ersten Absorptionsgebietes für das Ion, das der Loslösung des angelagerten Elektrons entspricht, zu 385 mμ. Die Resonanzwellenlänge ist also gegenüber der des Atoms (183 mμ) verdoppelt.

d) Prüfung der Refraktion von Verbindungen auf Additivität.

Die Daten der Verbindungen, deren Refraktion mit der Summe der Refraktionen der betreffenden Ionen bzw. der freien Atome verglichen werden soll, sind in der Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 6. Vergleich der additiv berechneten Refraktionen von Verbindungen mit den experimentellen Werten für $\lambda = \infty$.

	KJ		*HgJ₂*		*HJ*	
	Atom	Ion	Atom	Ion	Atom	Ion
R_M	94	2·2[2])	12·7[3])	5·6[4])	1·7[5])	0
R_J	12·4	18·1	24·8	36·2	12·4	18·1
R_{MJ} add.	106·8	20·3	37·5	41·8	14·1	18·1
R_{MJ} exp.	19·8[6])		41·6[7])		13·2[6])	
$R_{add.} - R_{exp.}$	87·0	0·5	−4·1	0·2	0·9	4·9

Der Wert für das *K*-Atom wurde in der gleichen Weise wie der oben angeführte *Cs*-Wert berechnet. Der Wert für Hg^{2+} bezieht sich eigentlich auf das hydratisierte Ion. Der Wert für das freie, gasförmige Ion muß demgegenüber etwas größer sein. Der gemessene Wert von *KJ* bezieht sich auf das feste Salz, diejenigen von HgJ_2 und *JH* gelten für die gasförmigen Verbindungen.

Beim Zusammentritt von K^+ und J^- zum Kristall findet also die relativ geringe Verkleinerung der Refraktion um 0·5 cm³ statt, die nach FAJANS und JOOS dadurch zustande kommt, daß durch das angelagerte positive *K*-Ion die Elektronenhülle des Jodions verfestigt wird. Der Zusammentritt der Atome *K* und *J* zur festen Verbindung ist dagegen von der außerordentlich starken Verminde-

[1]) Vgl. EUCKEN, A., Lehrbuch der chemischen Physik. [2]) Vgl. 1. Mitteilung. Zur Berücksichtigung der Dispersion wurde ein Betrag von 0·2 cm³ in Rechnung gebracht. [3]) Nach der von G. WOLFSOHN (Z. Physik **83** (1933) 234) angegebenen Dispersionsformel berechnet. [4]) Vgl. XI. Mitteilung. [5]) VAN VLECK, Electric and Magnetic Susceptibilities. 1932. S. 205. [6]) 3. Mitteilung, S. 184. [7]) 3. Mitteilung, S. 182.

rung um 87 cm³ begleitet, die dadurch zu erklären ist, daß das nur sehr locker gebundene Leuchtelektron des K-Atoms durch den Übertritt zum Jodatom unter Bildung der Ionen wesentlich fester gebunden wird.

Beim HgJ_2 ist im Gegensatz zum KJ der Summenwert für die Ionen nicht kleiner, sondern um 4·3 cm³ größer als der für die Atome. Das bedeutet, daß beim Übergang der Leuchtelektronen vom Hg zu den Jodatomen in Summe eine Erhöhung der Refraktion („Lockerung der Elektronen") stattfindet. Beim Zusammentritt der Ionen ergibt sich nunmehr eine sehr kleine Verminderung (0·2 cm³) der Refraktion, beim Zusammentritt der Atome zum Molekül findet dagegen eine sehr deutliche Erhöhung (4·1 cm³) der Refraktion statt.

Am interessantesten ist das Verhalten von Jodwasserstoff. Bei der Bildung der freien Ionen aus den Atomen resultiert zunächst einmal eine beträchtliche Erhöhung (4·0 cm³) der Refraktion, was bedeutet, daß das Elektron im H-Atom fester gebunden ist als im J^--Ion. Es wirkt sich also in diesem Fall die Coulombsche Anziehungskraft des H^+-Ions auf das Elektron stärker aus, als die durch wellenmechanische Effekte bedingte Kraftwirkung des Jodatoms. Beim K^+-Ion und Jodatom liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt.

Bei der Zusammenlagerung der Ionen zum Molekül erfolgt aber bei HJ eine starke Erniedrigung (4·9 cm³) der Refraktion. Sie ist sogar noch größer als die eben erwähnte Erhöhung bei der Bildung der Ionen aus den Atomen, so daß auch die Bildung des Moleküls aus den Atomen von einer Erniedrigung der Refraktion um 0·9 cm³ begleitet ist. Diese starke Erniedrigung dürfte im wesentlichen dadurch bedingt sein, daß der H-Kern weit in die Elektronenhülle des Jodions einzudringen vermag.

Für das fördernde Interesse und die vielfache Unterstützung möchten wir Herrn Prof. Dr. K. Fajans unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Über die Adsorption von molekularem und atomarem Jod an Quarzglas[1]).

Von

P. Hölemann und **A. Braun.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 10. 36.)

Mit Hilfe einer interferometrischen Methode wird die Abhängigkeit der Jodadsorption an Quarzglas von der Temperatur zwischen 150° und 1000° C bei den Konzentrationen $1{\cdot}7\cdot10^{-5}$ und $3{\cdot}3\cdot10^{-5}$ g/cm³ gemessen. Die adsorbierte Menge ist bei konstanter Temperatur und bei den angewandten Joddichten diesen innerhalb der Fehlergrenzen proportional. Sie nimmt mit steigender Temperatur im wesentlichen ab. Aus der Temperaturabhängigkeit zwischen 150° und 400° ergibt sich unter Vernachlässigung einer eventuellen Temperaturabhängigkeit der „aktiven Oberfläche" für die Adsorptionswärme von molekularem Jod an Quarzglas ein Wert von 1·2 kcal/Mol. Bei Temperaturen über 850° wird das Jod praktisch nur noch in atomarer Form adsorbiert. Als untere Grenze der Adsorptionswärme der Atome ergibt sich etwa 15 kcal/Mol. Die aktive Fläche für die Adsorption der Atome ist wesentlich kleiner als die für die Adsorption der Moleküle.

Das für die Berechnung der adsorbierten Mengen benötigte Verhältnis der beiden für die Messungen verwendeten Oberflächen wird durch Bestimmung der Adsorption bei Zimmertemperatur ermittelt. Von neuem nach der Strömungsmethode ausgeführte Dampfdruckmessungen an Jod ergaben sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Baxter und Haber.

A. Einleitung.

Für die Auswertung interferometrischer Messungen zur Bestimmung der Refraktion des dampfförmigen Jods in Abhängigkeit von der Dichte und der Temperatur[2]) mußte zur Ermittelung der wahren Dichte des Jods im Meßrohr, das aus Quarzglas bestand, die an diesem adsorbierte Jodmenge als Funktion der Dichte und der Temperatur ermittelt werden. Da die Ergebnisse allgemeineres Interesse beanspruchen, soll hier ausführlicher über die Messungen und die Resultate berichtet werden.

Messungen über die Adsorption von Jod an Quarz liegen bisher noch nicht vor. Mit der Adsorption von Jod an Erdalkalihalogeniden befassen sich eine Reihe von Arbeiten von de Boer[3]).

[1]) Über die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit wurde auf dem ersten Reichstreffen der deutschen Chemiker in München (Juli 1936) vorgetragen. [2]) Braun, A. und Hölemann, P., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 357. Im folgenden mit I. bezeichnet. [3]) Vgl. z. B.: de Boer, J. H. und Custers, J. F. H., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 208.

B. Bestimmung der adsorbierten Jodmenge.

Zur Messung der adsorbierten Jodmengen wurden die Konzentrationen an Joddampf miteinander verglichen, die sich einstellten, wenn man dieselbe Jodmenge einmal in das Meßrohr *Mr* (Fig. 1) allein, das andere Mal in dasselbe Meßrohr, an das aber zur Vergrößerung der Oberfläche an die Ansatzkapillare *A* ein mit Quarzglasstaub gefülltes Quarzgefäß *Q* angeschmolzen war, hineinverdampfte. Die Joddichtemessung erfolgte interferometrisch nach der in I. beschriebenen Methode.

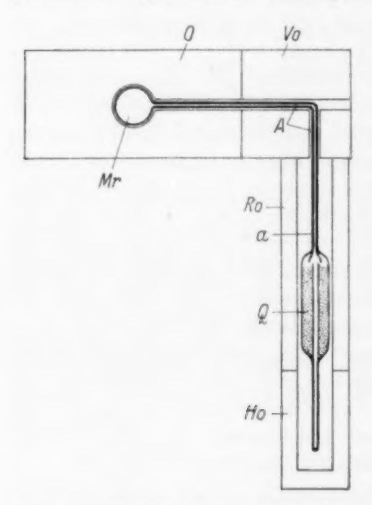


Fig. 1. Seitenansicht des Meßrohres mit angeschmolzenem Quarzstaubgefäß. *O* = Hauptofen, *Vo* = Vorofen, *Ro* = Rohrofen, *Ho* = Hilfsofen, *Mr* = Meßrohr, *A* = Ansatzkapillare, *Q* = Quarzstaubgefäß.

Nach Ausführung einer Meßreihe m_1 mit dem Quarzstaubgefäß (I, S. 362), in der die durch das Verdampfen des Jods bedingte Zahl gewanderter Interferenzstreifen als Funktion der Temperatur beobachtet wurde, wurde sämtliches Jod in der Ansatzkapillare *A* oberhalb des Quarzstaubgefäßes *Q* bei *a* mit flüssiger Luft kondensiert und darauf letzteres abgeschmolzen. Bei dieser Operation befand sich *Q* auf einer Temperatur von 700° bis 800°, so daß kein Jod in ihm zurückgehalten werden konnte. Nach dem Abschmelzen wurde eine zweite Meßreihe m_2 mit der gleichen Gesamtjodmenge wie bei der ersten Meßreihe aber mit der Oberfläche des Meßrohres allein ausgeführt. Um die Abhängigkeit der Adsorption von der Konzentration zu untersuchen, wurden die Messungen an zwei verschieden großen Einwaagen E_1 und E_2 ausgeführt. Die im Meßrohr befindliche Gesamtjodmenge wurde, wie in I., S. 363 beschrieben, durch potentiometrische Titration ermittelt.

Die Ergebnisse der Meßreihen an den beiden Einwaagen sind in der Tabelle 1 und in Fig. 2 wiedergegeben. Es bedeuten z die gemessenen Streifenzahlen (Mittelwerte aus mindestens vier Einzelmessungen) und zwar z_1 die bei großer Oberfläche und z_2 die bei kleiner Oberfläche, δz die mittlere Abweichung vom Mittel, m die

Gesamtjodmenge und v das Volumen des Meßrohres ohne das Quarzstaubgefäß. Mit Hilfe der durch die Meßpunkte gelegten Kurven der Fig. 2 wurden die Streifenzahlen für runde Temperaturen interpoliert.

Tabelle 1. Ergebnisse der Streifenzählungen.

Einwaage Nr.	E_1						E_2					
m in mg v in cm³	2·492 143·35						4·719 143·36					
	große Oberfläche			kleine Oberfläche			große Oberfläche			kleine Oberfläche		
	$t°$ C	z_1	$\delta z \cdot 10^2$	$t°$ C	z_2	$\delta z \cdot 10^2$	$t°$ C	z_1	$\delta z \cdot 10^2$	$t°$ C	z_2	$\delta z \cdot 10^2$
	150	5·65	1	130	5·87	2	140	10·37	2	150	10·80	2
	300	5·68	2	150	5·87	2	220	10·47	2	240	10·84	1
	500	5·66	2	300	5·85	2	350	10·51	3	350	10·84	2
	700	5·49	2	440	5·84	2	370	10·50	1	480	10·83	3
	850	5·26	2	560	5·81	3	490	10·56	3	610	10·81	3
	1020	5·03	3	580	5·76	3	620	10·48	3	690	10·68	2
				720	5·63	2	720	10·37	3	800	10·40	1
				800	5·50	3	800	10·16	2	880	10·12	4
				890	5·29	2	900	9·82	2	940	9·89	1
				900	5·30	3	1000	9·52	2	1000	8·71	3
				1000	5·13	3						
				1010	5·13	4						

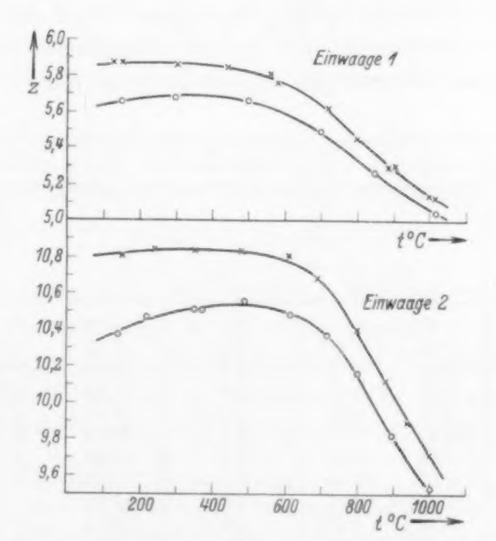


Fig. 2. Streifenzahl als Funktion der Temperatur.
× Messung mit kleiner Oberfläche. ○ Messung mit großer Oberfläche.

Um die so gewonnenen Streifenzahlen der jeweiligen Meßreihen m_1 und m_2 aufeinander beziehen zu können, war die durch das Abschmelzen des Quarzstaubgefäßes bedingte Volumenverkleinerung in Rechnung zu setzen. Das Volumen des Meßrohres wurde jeweils nach Beendigung der zweiten Meßreihe durch Auswägen mit Wasser bzw. Quecksilber ermittelt. Zur Bestimmung des Innenvolumens des abgeschmolzenen Quarzstaubgefäßes wurde dasselbe in luftleerem Zustand erst in Luft und dann in Wasser gewogen. Es ist dann:

$$g_l = g_0 - d_l\,(g_0/d_q + v)$$

und

$$g_w = g_0 - d_w\,(g_0/d_q + v).$$

Darin bedeuten g_l bzw. g_w die Gewichte in Luft bzw. in Wasser, g_0 das wahre Gewicht des Quarzes und v das zu bestimmende Volumen. Daraus ergibt sich:

$$v = \frac{g_l\,(d_q - d_w) + g_w\,(d_l - d_q)}{d_q\,(d_w - d_l)}.$$

Für die Dichte von Luft, Wasser und Quarzglas wurden die Werte $d_l = 0{\cdot}0014$, $d_w = 0{\cdot}998$ und $d_q = 2{\cdot}206$ eingesetzt. Das Volumenverhältnis von Quarzstaubgefäß und Meßrohr betrug bei beiden Einwaagen 0·0126.

In der Tabelle 2 sind die für runde Temperaturen interpolierten Streifenzahlen z_2 für die beiden Einwaagen, sowie die Differenzen Δ zwischen der Streifenzahl bei kleiner Oberfläche und bei großer Oberfläche zusammengestellt, wobei letztere durch Multiplikation

Tabelle 2. Streifenzahlen z_2, Streifenzahldifferenzen und adsorbierte Jodmengen als Funktion der Temperatur.

Einwaage Nr.	E_1			E_2		
$c \cdot 10^5$ in g/cm³	1·7			3·3		
t° C	z_2	Δ	$af \cdot 10^5$ in g	z_2	Δ	$af \cdot 10^5$ in g
150	5·87	0·14	3·5	10·82	0·31	7·8
300	5·86	0·10	2·5	10·83	0·21	5·3
400	5·85	0·09	2·2	10·83	0·18	4·5
500	5·82	0·09	2·3	10·83	0·16	4·1
600	5·75	0·09	2·3	10·80	0·17	4·3
650	5·70	0·09	2·2	10·75	0·16	4·3
700	5·64	0·08	2·1	10·68	0·14	3·6
750	5·57	0·08	2·1	10·55	0·12	3·1
800	5·47	0·06	1·6	10·40	0·12	3·2
850	5·38	0·06	1·6	10·23	0·11	2·9
900	5·28	0·04	1·1	10·04	0·10	2·8
950	5·20	0·04	1·1	9·87	0·09	2·5
1000	5·13	0·03	0·9	9·72	0·06	1·7

mit dem Faktor 1·0126 auf das kleinere Volumen der Meßreihen m_2 ohne Quarzstaubgefäß umgerechnet wurden. c bedeutet die Konzentration des Joddampfes im Meßrohr. Die Differenzen Δ nehmen mit sowohl steigender Temperatur, als auch mit abnehmender Konzentration ab.

Diese Differenzen sind ein Maß für die an der Quarzstauboberfläche adsorbierten Jodmengen. Es gilt nämlich:

$$z' = k[m_0 - a(F+f)] \tag{1}$$

und

$$z = k[m_0 - a(f)]. \tag{2}$$

Dabei bedeuten z' und z die Streifenzahlen bei großer[1]) bzw. bei kleiner Oberfläche, k eine Konstante, die nur wenig von der Konzentration abhängt[2]), m_0 die durch Titration bestimmte Gesamtmenge an Jod im Meßrohr, a die pro Oberflächeneinheit adsorbierte Menge Jod[3]), F die Oberfläche des Staubes und f die des Meßrohres. a hängt sowohl von der Konzentration als auch von der Temperatur ab, ebenso ist k eine Temperaturfunktion. Aus der Differenz von Gleichung (1) und (2) ergibt sich:

$$z - z' = \Delta = ka \cdot F. \tag{3}$$

Darin ist $k = z_0/m_0$, wenn z_0 die Streifenzahl bei verschwindender Adsorption, d. h. der Oberfläche Null bedeutet. Weiter ist:

$$z_0 - z = kaf \tag{4}$$

oder

$$\frac{z_0 - z}{\Delta} = \frac{f}{F}. \tag{5}$$

Damit

$$z_0 = z + \Delta \cdot f/F = z + K\Delta. \tag{6}$$

Die an der Oberfläche des Meßrohres adsorbierte Menge ergibt sich danach zu:

$$af = \frac{z_0 - z}{k} = \frac{m_0 \cdot K \cdot \Delta}{z + K \cdot \Delta}. \tag{7}$$

Ist also die Größe K, d. h. das Verhältnis der Oberfläche von Meßrohr und Quarzstaub bekannt, so kann man aus den gefundenen Werten von z und Δ die an der Meßrohroberfläche adsorbierte Menge Jod mit Hilfe der Gleichung (7) berechnen. Für das als temperaturunabhängig angenommene K[4]), dessen Bestimmung weiter unten

---

[1]) z' ist auf das gleiche Volumen bezogen wie z. [2]) Wie aus I. hervorgeht, ändert sich k bei Verdoppelung der Konzentration nur um wenige Prozent. [3]) Wegen der Geringfügigkeit der Änderung der Joddampfkonzentration (maximal 1·4%) bei der Oberflächenverkleinerung kann die Konzentrationsabhängigkeit von a in obigem Ansatz vernachlässigt werden. [4]) Vgl. S. 391.

beschrieben werden soll, ergab sich in unserem Fall der Wert 0·59±0·03 (vgl. Abschn. D).

Mit Hilfe des angegebenen Wertes von K wurden nach der Gleichung (7) die in der Tabelle 2 für die beiden Einwaagen angeführten Werte von af berechnet. Trägt man, wie in Fig. 3 die adsorbierten Mengen gegen die Konzentration des Jods im Gasraum auf, so liegen für jede Temperatur die Punkte innerhalb der Fehlergrenzen auf einer Geraden, die durch den Koordinatenanfangspunkt geht und deren Neigung mit steigender Temperatur im wesentlichen abnimmt.

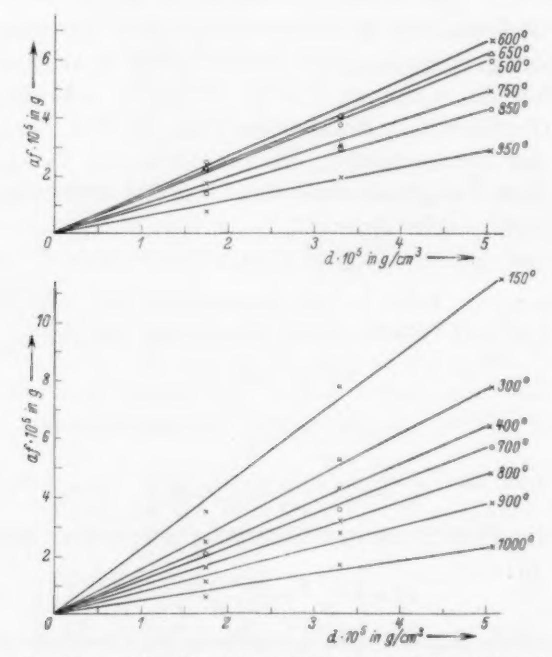


Fig. 3. Am Quarzrohr adsorbierte Jodmenge als Funktion der Dichte.

Bei einer genaueren Diskussion der Abhängigkeit der Adsorption von der Konzentration und der Temperatur ist die Dissoziation der Moleküle in die Atome zu berücksichtigen. Aus dem geradlinigen Verlauf der Adsorption bei den tiefsten und den höchsten Temperaturen kann man schließen, daß die Moleküladsorption bei den tiefen und die Atomadsorption bei den hohen Temperaturen geradlinig von der Dichte abhängt. Da die Konzentration der Moleküle mit

steigender Temperatur und die der Atome mit fallender Temperatur stark abnehmen, ist man weiter zu der Annahme berechtigt, daß auch für den mittleren Temperaturbereich jede der beiden Arten von Adsorption linear von der jeweiligen Molekül- bzw. Atomkonzentration abhängt. Die letzteren lassen sich mit Hilfe der von BODENSTEIN und STARK sowie BRAUNE und RAMSTETTER[1]) angegebenen Werte für die Gleichgewichtskonstanten berechnen. Auf Grund der gemachten Annahme gelingt es dann, die Gesamtadsorption in die Adsorption der Atome und in die der Moleküle aufzuteilen. Die exakte Rechnung zeigt aber, daß unsere Meßgenauigkeit für eine derartige Aufteilung nicht ausreicht und es soll daher hier auf die Wiedergabe der Rechnung verzichtet werden.

Mittels der in Fig. 3 gezeichneten Geraden wurden für sämtliche Einwaagen in I. (vgl. S. 367) die adsorbierten Mengen bestimmt und daraus die bei der jeweiligen Temperatur im Gasraum befindliche Menge Jod berechnet.

C. Diskussion der Resultate.

Setzt man die Gültigkeit der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme voraus, so gilt für deren geradlinigen Teil die Beziehung:

$$af = A\, e^{-Q/RT} \cdot c \qquad (8)$$

c ist die Konzentration des Adsorbats im Gasraum, A hängt von der Zahl der adsorbierenden Zentren der Adsorbensoberfläche und dem Flächenbedarf des Adsorbats ab und Q ist die Adsorptionswärme pro Mol.

Je nach den Annahmen, die man über die Beweglichkeit bzw. den Zustand der adsorbierten Moleküle macht, wird man für die Größe A eine verschiedene Abhängigkeit von der Temperatur zu erwarten haben[2]). Für eine größere Reihe von Stoffen läßt sich aber die Adsorptionswärme unter der Annahme eines temperaturunabhängigen A mit einer Genauigkeit von etwa 10% nach der Formel (8) berechnen[3]), so daß wohl auch im Falle des Jods die Temperaturabhängigkeit von A in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Das ist um so eher erlaubt, als A nicht wie der zweite Faktor in Gleichung (8) exponentiell von der Temperatur abhängt.

---

[1]) Wegen der Literaturangaben vgl. I, S. 371. [2]) Vgl. MACBAIN, The Sorption of Gases and Vapours by Solids. London 1933. S. 482. [3]) Vgl. EUCKEN, A., Lehrb. d. chem. Phys. Leipzig 1930. S. 476.

Tragen wir also in Fig. 4 für eine beliebige, konstante Konzentration ($1 \cdot 10^{-5}$ g/cm³) den log (af) gegen $1/T$ auf, so sollte sich nach der Gleichung:

$$\log(af) = \log(Ac) - 0{\cdot}4343\ Q/RT \qquad (9)$$

in erster Näherung eine Gerade ergeben. Die Zahlenwerte sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Wie die Fig. 4 zeigt, liegen die Punkte zwischen 150° und 400° C tatsächlich auf einer Geraden. Oberhalb von 500° C ist die Adsorption größer als dem linearen Verlauf entspricht, um bei noch höheren Temperaturen wieder stärker abzunehmen. Oberhalb von 850° C liegen die Punkte wieder auf einer Geraden, deren Neigung jedoch viel größer als die der ersten Geraden ist.

Tabelle 3.
Adsorbierte Jodmenge bei der Dichte $1 \cdot 10^{-5}$ g/cm³ als Funktion der Temperatur.

$t°$ C	$1/T \cdot 10^3$	$af \cdot 10^5$ in g	log ($af \cdot 10^5$)
150	2·36	2·23	0·34
300	1·75	1·54	0·18
400	1·49	1·28	0·11
500	1·29	1·19	0·08
600	1·15	1·33	0·12
650	1·08	1·24	0·09
700	1·03	1·14	0·06
750	0·98	0·98	−0·01
800	0·93	0·96	−0·02
850	0·89	0·86	−0·07
900	0·85	0·76	−0·12
950	0·82	0·57	−0·24
1000	0·79	0·46	−0·34

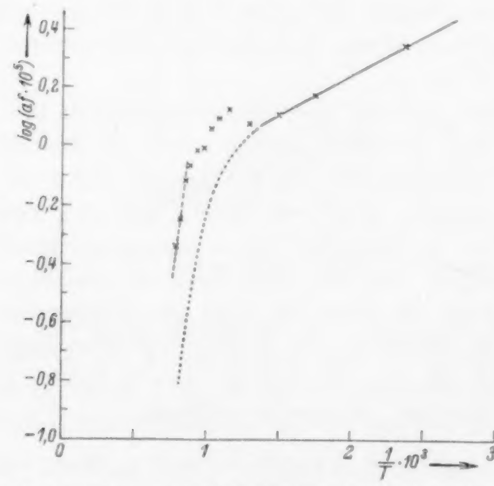


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Jod an Quarzglas.

Wie schon erwähnt, ist dabei allerdings zu berücksichtigen, daß von etwa 400° C ab, die Konzentration der Jodmoleküle in der Gasphase infolge der Dissoziation in Atome mit steigender Temperatur abnimmt. Unter der Annahme, daß die in der Figur ausgezogene Gerade für die Moleküladsorption bei konstanter Konzentration der Moleküle sich nach höheren Temperaturen extrapolieren läßt, erhält man unter Berücksichtigung der Abnahme der Molekülkonzentration für die Adsorption der Moleküle die in der

Figur punktiert gezeichnete Kurve. Die tatsächliche Adsorption ist aber wesentlich größer, was darauf hindeutet, daß bei hohen Temperaturen oberhalb 700° das Jod hauptsächlich in atomarer Form adsorbiert wird. Zur exakten Trennung der Molekül- und der Atomadsorption im mittleren Temperaturgebiet reicht, wie schon gesagt, die Genauigkeit unserer Messungen nicht aus. Doch begeht man offensichtlich keinen erheblichen Fehler, wenn man oberhalb von 850° die Adsorption der Moleküle vernachlässigt.

Aus der Neigung der ausgezogenen Geraden ergibt sich nach Formel (9) für die Adsorptionswärme des molekularen Jods an Quarzglas ein Wert von etwa 1·2 kcal/Mol, für die des atomaren Jods aus der gestrichelten Geraden ein Wert von ungefähr 15 kcal/Mol gAtom. Der letztere Wert ist wegen der großen Fehlergrenze natürlich ziemlich unsicher, doch dürfte er wegen der gemachten Vernachlässigungen wahrscheinlich noch etwas zu klein sein.

Es läßt sich also aus den Meßergebnissen schließen, daß die Oberfläche des Quarzrohres auf die Atome eine wesentlich stärkere Kraftwirkung ausübt als auf die Moleküle. Daß auch an Glasoberflächen die Atome stärker adsorbiert werden als die Moleküle, wurde von Bonhoeffer[1]) beobachtet. Diese Tatsache erscheint verständlich, da die Atome infolge der freien Valenzen der *P*-Elektronen stark ungesättigten Charakter besitzen, während die Moleküle nur durch van der Waalssche Kräfte an der Oberfläche festgehalten werden.

Der Schnittpunkt der logarithmischen Geraden in Fig. 4 mit der Ordinatenachse bildet nach Gleichung (9) ein relatives Maß für die Zahl der aktiven Zentren auf der Quarzrohroberfläche. Nach der Figur ist diese Zahl für die Atomadsorption um etwa 2 Zehnerpotenzen kleiner als für die Adsorption der Moleküle[2]). Auch eine eventuelle Temperaturabhängigkeit von A dürfte daran nichts wesentliches ändern. Die Atome werden also in der Hauptsache nur an einigen bevorzugten Stellen adsorbiert, während die Moleküladsorption ziemlich gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche erfolgen dürfte.

Extrapoliert man die ausgezogene Gerade der Fig. 4 auf Zimmertemperatur, so sollten bei 22° und bei einer Joddampfkonzentration

[1]) Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. **132** (1923) 235. [2]) Das Verhältnis wird noch extremer, wenn man berücksichtigt, daß die wirkliche Adsorptionsgerade für die Atome noch steiler als die gestrichelte Gerade verlaufen dürfte.

von $1{\cdot}69 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ unter der Annahme der Proportionalität von Konzentration und adsorbierter Menge an der Quarzrohrwand etwa 0·019 mg Jod adsorbiert werden[1]). Tatsächlich wurde aber unter den angeführten Bedingungen die adsorbierte Menge zu 0·027 mg (vgl. Abschn. D) gefunden. Diese Abweichung liegt außerhalb der Fehlergrenze.

Zur Erklärung gibt es drei Möglichkeiten:

1. Die Konstante A in Gleichung (9) ist von der Temperatur abhängig.

2. Es treten bei niedrigen Temperaturen Adsorptionszentren in Erscheinung, die sich bei hohen Temperaturen wegen einer wesentlich kleineren Adsorptionswärme nicht mehr bemerkbar machen:

3. Es findet bei tiefen Temperaturen eine Adsorption in mehreren Schichten statt.

Gegen die letzte Möglichkeit sprechen zwei Gründe. Aus der adsorbierten Menge von 0·027 mg und einem mittleren Flächenbedarf der Jodmoleküle von $10 \cdot 10^{-16}$ cm² berechnet sich bei monomolekularer Bedeckung der Oberfläche ein Flächenbedarf von 57 cm². Da die geometrische Oberfläche des Meßrohres ungefähr 380 cm² betrug und die tatsächliche Oberfläche sicher noch größer war, erscheint eine Bedeckung in mehrfacher Schicht sehr unwahrscheinlich. Außerdem hat DE BOER[2]) bei der Adsorption von Jod an Erdalkalihalogeniden bei etwa gleichen Bedingungen monomolekulare Adsorption gefunden, obgleich wegen der stärker polarisierenden Wirkung der Ionen bei den Salzen als Adsorbentien eher eine Adsorption in mehreren Schichten zu erwarten wäre als beim Quarzglas.

Zwischen den beiden ersten Möglichkeiten läßt sich auf Grund unserer Messungen nicht entscheiden. Nach einem Ansatz von KAR und GANGULI[3]) ist die Größe A der Gleichung (9) proportional zu $1/\sqrt{T}$. Dadurch wäre der gefundene, zusätzliche Anstieg der Adsorption mit sinkender Temperatur zu erklären. Daß trotzdem log (af) als Funktion von $1/T$ zwischen 150° und 400° eine Gerade ergibt, wäre, wie schon angedeutet, aus der geringeren Temperaturabhängigkeit von A gegenüber der des zweiten Gliedes verständlich.

---

[1]) Ist die Proportionalität nicht erfüllt, so werden die Abweichungen zwischen berechnetem und gefundenem Wert noch größer. [2]) DE BOER, loc. cit.
[3]) KAR, K. C. und GANGULI, A., Physik. Z. **30** (1929) 918.

D. Bestimmung des Verhältnisses der Oberflächen von Meßrohr und Quarzstaubgefäß.

Die Bestimmung des Verhältnisses der Oberfläche K ist bei höheren Temperaturen wegen der Kleinheit der adsorbierten Jodmengen nur sehr schwer durchführbar. Da aber Meßrohr und Quarzstaub aus dem gleichen Material bestanden und immer den gleichen äußeren Einflüssen unterworfen waren, war anzunehmen, daß K von der Temperatur nicht abhängt, wenigstens so lange es sich um die gleiche Art der Adsorption handelt. Da die Zahl und die Verteilung der aktiven Zentren auf der Oberfläche von Meßrohr und Quarzstaub einander gleich sein dürften, wird sich K vermutlich auch beim Übergang von der Molekül- zur Atomadsorption nicht geändert haben. Es erschien daher möglich, K durch direkte Adsorptionsmessungen bei Zimmertemperatur zu ermitteln.

Eine Änderung von K beim Übergang von der Molekül- zur Atomadsorption würde natürlich an den prinzipiellen Ergebnissen dieser Arbeit nichts ändern. Außerdem ist der Absolutwert der adsorbierten Menge im Gebiet der Atomadsorption (oberhalb von 850° C) so klein ($<0.5\%$ der Gesamtjodmenge), daß die Unsicherheit von K die Ergebnisse der vorhergehenden Arbeit auch nur innerhalb der dort angegebenen Fehlergrenzen beeinflussen kann[1]).

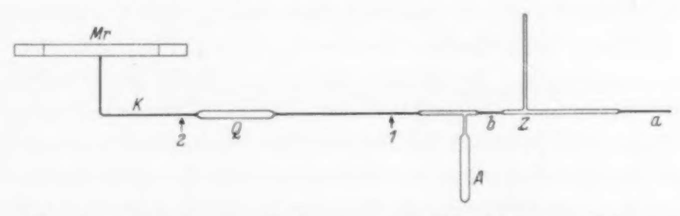


Fig. 5. Apparatur zur Bestimmung des Oberflächenverhältnisses.

Zur Bestimmung von K wurden die an der Rohroberfläche und am Quarzstaub bei Zimmertemperatur und bei gleichem Joddruck adsorbierten Mengen Jod mit Hilfe der in Fig. 5 gezeichneten Anordnung bestimmt. Meßrohr Mr und Quarzstaubgefäß Q waren durch die auch bei den eigentlichen Messungen verwendeten Kapillaren K miteinander verbunden. Das für die Adsorptionsmessung verwendete

[1]) Im Wert für die Refraktion des atomaren Jods muß der eventuelle Fehler wegen der Extrapolation auf die Konzentration $c = o$ ganz fortfallen.

Jod befand sich bei *Z* in einer Kapillare eingeschmolzen. Das Rohr *a* führte zur Vakuumapparatur.

Die Rohre wurden zuerst mit Sauerstoff und dann mit Jod mehrere Stunden lang ausgeglüht. Zum Schluß wurde 5 Stunden lang im Hochvakuum (<0.001 mm) ausgeheizt. Dabei war durch Vorschalten von mit flüssiger Luft gekühlten Adsorptionsfallen dafür gesorgt, daß keine Fett- oder *Hg*-Dämpfe von den Pumpen her zurückdiffundieren konnten. Nach dem Evakuieren wurde bei *a* abgeschmolzen, die Jodkapillare bei *Z* zertrümmert und das Jod in *A* kondensiert. Nachdem genügend Jod in *A* vorhanden war, wurde bei *b* abgeschmolzen. Zum Abschmelzen wurde aus dem in I., S. 366 angegebenen Grund der Kohlelichtbogen verwandt.

Darauf wurde *A* in ein Dewar-Gefäß mit Wasser von etwa 15·2° gebracht. Nach $^1/_2$stündigem Warten, während dessen sich das Gleichgewicht sicher eingestellt hatte, wurde möglichst schnell bei 1 und bei 2 abgeschmolzen und gleichzeitig die Zimmertemperatur t_z und die Temperatur t_A im Wasserbad *A* abgelesen. Die im Meßrohr und im Quarzstaubgefäß befindlichen Jodmengen wurden nunmehr nach der I., S. 363 beschriebenen Weise durch potentiometrische Titration bestimmt.

Die Ergebnisse von drei Versuchen sind in der Tabelle 4 angeführt. Die durch Titration ermittelte Gesamtmenge des Jods m_0 sowohl im Meßrohr *Mr* als auch im Quarzstaubgefäß *Q* setzt sich aus der im Gasraum befindlichen Mengen m_g und der adsorbierten Jodmenge m_a zusammen. Die erstere wurde mit Hilfe der Gasgleichung $n = pv/RT$ berechnet, wobei für *T* die absolute Zimmertemperatur T_z und für *p* der Dampfdruck des Jods bei der Temperatur t_A einzusetzen ist. Die Volumen wurden in der auf S. 384 beschriebenen Weise ermittelt. Aus der Differenz der Gesamtmenge m_0 und der im Dampfraum befindlichen Menge m_g ergeben sich die in der Tabelle an-

Tabelle 4.
Oberflächenverhältnis *K* von Meßrohr und Quarzstaubgefäß.

Vers. Nr.	t_Z	t_A	m_0 in mg		m_g in mg		m_a in mg		*K*
			Mr	*Q*	*Mr*	*Q*	*Mr*	*Q*	
1	24·3	15·20	0·272	0·053	0·243	0·005	0·029	0·048	0·60
2	21·8	15·28	0·276	0·050	0·248	0·005	0·028	0·045	0·62
3	22·5	15·26	0·273	0·050	0·248	0·005	0·025	0·045	0·55

Mittel: 0·59 ± 0·03

geführten, adsorbierten Jodmengen im Meßrohr und im Quarzstaubgefäß. Aus dem Quotienten beider Größen findet man für das Oberflächenverhältnis K den Wert 0·59±0·03. Die Abweichungen vom Mittel liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

E. Bestimmung des Joddampfdruckes.

Für die im Abschnitt D erwähnte Berechnung der im Gasraum befindlichen Jodmenge benötigten wir die Kenntnis des Joddampfdruckes bei der Temperatur des Bades t_A. Die besten bisher im fraglichen Temperaturgebiet ausgeführten Messungen von BAXTER, HICKEY und HOLMES[1]), NAUMANN[2]), sowie von HABER und KERSCHBAUM[3]) weisen zum Teil Unterschiede bis zu 5% auf. Wegen der von uns benötigten Genauigkeit von 1% erschien es daher notwendig, erneut Dampfdruckmessungen auszuführen. Da es sich um die Bestimmung sehr kleiner Dampfdrucke handelte, wurde die Strömungsmethode benutzt. Sie wurde auch in den Arbeiten von BAXTER und NAUMANN angewandt, während von HABER die Drucke mit Hilfe eines Schwingungsdämpfungsmanometers gemessen wurden.

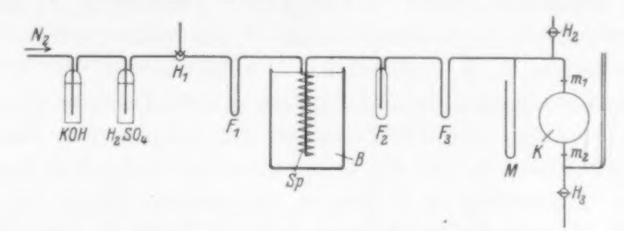


Fig. 6. Apparatur zur Dampfdruckmessung des Jods.

Die Anordnung der Apparatur ergibt sich aus Fig. 6. Sauerstofffreier Stickstoff — einer Bombe entnommen — passierte nacheinander eine Waschflasche mit KOH und mit konzentriertem H_2SO_4 und trat bei H_1 durch einen Dreiweghahn in die Apparatur ein. In der Falle F_1 wurden die letzten Verunreinigungen durch flüssige Luft ausgefroren. Der so gereinigte Stickstoff strich in Sp über eine etwa 10 cm lange Schicht von Jod, so daß er sich hier gemäß der Temperatur des Wasserbades B mit Joddampf sättigen konnte. In F_2 setzte sich eventuell mechanisch mitgerissenes Jod ab und in F_3 wurde schließlich der Joddampf mit flüssiger Luft ausgefroren. Das Volumen

[1]) BAXTER, G., HICKEY, A. und HOLMES, F., J. Amer. chem. Soc. **24** (1907) 127.
[2]) NAUMANN, R., Dissertation. Berlin 1907. [3]) HABER, F. und KERSCHBAUM, F., Z. Elektrochem. **20** (1914) 296.

des durchgegangenen und in K über Hg aufgefangenen Stickstoffes wurde zwischen den beiden Marken m_1 und m_2 gemessen. Durch Ablassen von Hg aus K mittels des Feinregulierhahnes H_3 wurde der Druck in der Apparatur, der sich am H_2SO_4-Manometer M ablesen ließ, konstant auf dem äußeren Barometerdruck gehalten. Da die Zimmertemperatur 1° bis 2° höher als die Badtemperatur t_B war, konnte sich zwischen Sp und F_3 kein Jod kondensieren. Daß tatsächlich in Sp Sättigung an Jod erreicht wurde, ließ sich daraus erkennen, daß sich der gemessene Joddruck als unabhängig von der im Verhältnis 1 : 4 variierten Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffes erwies. Für die Dampfdruckmessung wurde das gleiche Jodpräparat wie für die Refraktionsmessungen (vgl. I.) und die Bestimmung des Oberflächenverhältnisses (vgl. S. 391) verwandt.

Die Messungen verliefen in der Weise, daß nach Einstellung der Temperatur im Zimmer und im Bad etwa $^1/_2$ Stunde lang Stickstoff in konstantem Strom bei geöffnetem Hahn H_2 durch die Apparatur hindurchgeleitet wurde, so daß sich überall der stationäre Zustand einstellen konnte. Dann wurde gleichzeitig F_3 in flüssige Luft getaucht, H_2 geschlossen und H_3 so weit geöffnet, daß die Niveaudifferenz in M Null blieb. Alle 10 Minuten wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffes (als Maß diente die Zahl der pro Minute durch die Waschflaschen durchgegangenen Blasen), die Zimmertemperatur t_Z und die Temperatur des Bades B t_B kontrolliert. War das Quecksilber in K bis zu der unteren Marke m_2 gefallen, so wurde H_1 und H_3 geschlossen und die Falle F_3 abgeschmolzen. Das Jod, das sich in der Falle befand, wurde nach Herausspülen mit einer $^1/_{10}$ norm. KJ-Lösung potentiometrisch titriert.

Das Volumen von K wurde bis auf 0·1 cm³ genau mit Hg ausgewogen. Der Druck konnte bis auf ±0·7 mm konstant gehalten werden. Die Zimmertemperatur war auf ±0·2°, die Badtemperatur auf 0·01° konstant.

Tabelle 5. Ergebnisse der Dampfdruckmessungen.

Vers. Nr.	t_B	t_Z	V in L	Z in Std.	Jodmenge · 10⁵ in Mol	p in mm
1	15·21	16·2	0·2023	3	1·338	0·119
2	15·19	16·1	0·2023	2	1·341	0·119
3	15·20	16·3	0·2023	0·75	1·351	0·120
4	15·22	16·2	0·2023	1·75	1·358	0·121

Mittel: 0·120 ± 0·001

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Es bedeuten t_B und t_Z die Bad- bzw. die Zimmertemperatur, V das Volumen der Kugel K. Die angegebene Versuchsdauer Z ist umgekehrt proportional der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffes. Der Wert von p wurde nach der Gleichung

$$p = \frac{n \cdot R\,(t_z + 273{\cdot}2)}{V}$$

berechnet[1]).

Der Mittelwert (0·120 mm) stimmt mit den aus den Ergebnissen von BAXTER zu 0·121 und von HABER zu 0·120 mm berechneten Werten sehr gut überein, während das Ergebnis von NAUMANN um 5% zu hoch liegt. Mit Hilfe unseres Mittelwertes für 15·21° und des sich nach BAXTER und HABER ergebenden Temperaturkoeffizienten wurden die Drucke für die Temperaturen t_A der Tabelle 4 berechnet.

Herrn Prof. Dr. K. FAJANS möchten wir für das freundliche Interesse bei der Ausführung der Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

[1]) Bei den niedrigen Drucken ist die Anwendung der idealen Gasgleichung ohne weiteres berechtigt.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Das RAMAN-Spektrum des Ketens.

Von

Hans Kopper.

(Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 10. 36.)

Eine Anordnung zur Aufnahme von RAMAN-Spektren bei tiefen Temperaturen wird beschrieben. Das RAMAN-Spektrum des Ketens wird angegeben. Die gefundenen Frequenzen stimmen mit der Erwartung für ein der Formel $H_2C=C=O$ entsprechendes Modell befriedigend überein.

Ich habe versucht, das RAMAN-Spektrum des Ketens $H_2C=C=O$ aufzunehmen und teile im folgenden das Ergebnis mit:

Das Keten wurde durch Zersetzen von Acetondampf am glühenden Wolframdraht in der „Ketenlampe"[1]) hergestellt. Zur Trennung von mitgerissenem Aceton und vom Methan wurde es mehrmals bei gewöhnlichem Druck fraktioniert und nach zweimaliger Destillation im Vakuum bei $-80°$ in das Aufnahmerohr destilliert. Da das Keten sich oberhalb $-80°$ sehr bald unter Gelbfärbung polymerisiert, war es notwendig, die RAMAN-Aufnahmen bei einer Temperatur unterhalb $-80°$ durchzuführen. Zu diesem Zwecke habe ich nachstehende Anordnung (Fig. 1), die an Stelle der sonst für Aufnahmen bei gewöhnlicher Temperatur verwendeten Kombination von Filter- und Wassermänteln im elliptischen Spiegel angebracht wird, konstruiert.

Die Anordnung besteht im wesentlichen aus einem Vakuummantelgefäß, dessen Böden durch Ebnen, Schleifen und Polieren plan gemacht wurden und eine verzerrungsfreie Durchsicht in axialer Richtung gestatten. Durch das in der Nähe des Bodens des Innenmantels bei *b* einmündende Zuleitungsrohr *a* tritt die Kühlflüssigkeit ein, umspült ein konzentrisch im Innenrohr verschmolzenes, oder durch Gummiringe festgehaltenes und abgedichtetes Schutzrohr *c* und wird von dort über eine kleine Saugpumpe in das Vorratsgefäß abgeleitet. Das zum Einführen des Aufnahmerohres *d* dienende Schutzrohr erleichtert die Justierung nach einem, auf die Achse des Spektrographen eingerichteten Lichtstrahl. Zur Abschirmung schräg

[1]) OTT, E., SCHRÖTER, R. und POCKENDORFF, K., J. prakt. Chem. **130** (1931) 177.

einfallenden (falschen) Lichtes sind mehrere, aus der Figur ersichtliche Blenden angebracht. Die Wirkung der Wärmestrahlen der Quecksilberlampe wird durch einen, über den Außenmantel des Vakuumrohres gezogenen Kühlmantel k durch fließendes Wasser in der üblichen Weise geschwächt. Für Aufnahmen bei gefiltertem Licht wird an Stelle des Kühlwassers die entsprechende Filterflüssigkeit (z. B. wässerige Chinosollösung) durch den Kühlmantel gepumpt. Man kann aber auch das Licht des Quecksilberbogens dadurch filtern, daß man zwischen diesem und der Aufnahmeanordnung in der Ebene der kleinen Achse des elliptischen Spiegels eine Filterplatte aus Jenaer Farbglas mit passender Absorption anbringt.

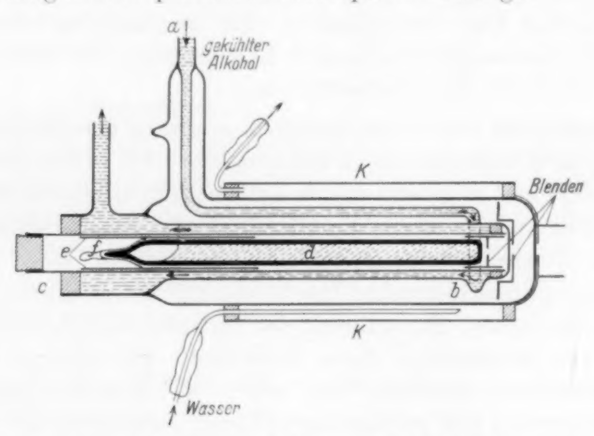


Fig. 1. Apparat für RAMAN-Aufnahmen bei tiefen Temperaturen.

Bei geringer lichter Weite des Aufnahmerohres (bis etwa 2·5 mm) verhindert die Oberflächenspannung der aufzunehmenden Flüssigkeit das Wandern des Meniscus, bei größeren Rohrdurchmessern tut man gut, die Achse der gesamten Aufnahmeapparatur gegen die Waagerechte so zu neigen, daß sich der Meniscus der Substanz immer an einer dem Spektrographen abgewandten Seite befindet. Durch Anbringen einer Rohrblende e aus schwarzem Papier wird dieser abgedeckt. Das Ausbringen des Aufnahmerohres wird durch eine Drahtschlinge f, die an der Spitze des Rohres durch aufgeklebtes Papier befestigt ist, erleichtert.

Der für die Kühlung notwendige Alkohol wird in einem, von HENNING[1]) angegebenen Thermostaten mittels flüssiger Luft auf die

[1]) HENNING, F., Z. Instrumentenkde **33** (1913) 33.

gewünschte tiefe Temperatur gebracht und von dort mit Hilfe einer kleinen Kolbenpumpe über Rohrverbindungen mit evakuiertem Doppelmantel durch die Aufnahmeanordnung gesaugt. Der durch die Kolbenpumpe bewirkte sichere und rasche Umlauf gibt die Gewähr, daß die Temperatur im Schutzrohr nicht erheblich höher ist als die im Thermostaten gemessene. Zur Kontrolle des Umlaufes ist vor die Pumpe ein kleines, evakuiertes Doppelmantelgefäß als Schauglas geschaltet. Der Antrieb des Rührwerkes im Thermostaten und der Kolbenpumpe wird durch einen $^1/_{100}$ PS-Motor über ein Vorgelege bewirkt.

Um die Verwendungsfähigkeit des Apparates zu erproben, wurden Kontrollaufnahmen mit Tetrachlorkohlenstoff bei $-25°$ und mit Äthylmerkaptan bis $-90°$ gemacht. Die erzielten Spektren waren sauber. Der Verbrauch an flüssiger Luft war bei den tiefsten Temperaturen etwa 0·7 bis 1 Liter/Stunde.

Zur Aufnahme wurde das nach dem eingangs beschriebenen Verfahren hergestellte Keten unter Vakuum bei $-80°$ in das Aufnahmerohr destilliert und in diesem durch Zuschmelzen eingeschlossen. Das Aufnahmerohr wurde dann unmittelbar aus dem Alkohol (nach flüchtigem Abwischen der Stirnfläche) in die auf $-80°$ gekühlte Aufnahmeanordnung gebracht. Das Schutzrohr wurde mittels Gummistopfens verschlossen. Die während der Aufnahmedauer beobachteten Temperaturen schwankten (beim Nachfüllen von flüssiger Luft in den Vorratskolben) zwischen $-80°$ und $-90°$. Die Substanz wurde zweimal hergestellt und jedesmal sowohl mit gefiltertem als auch mit ungefiltertem *Hg*-Licht aufgenommen. Es wurden folgende Frequenzen beobachtet:

510 (1b) (k_1e_3), 599 ($^1/_2$b) (k_1e_2), 715 ($^1/_2$b) (k_1e_3), 801 ($^1/_2$b) (k_1e_3), 998 (1) (k_1e_1?), 1130 (6b) (k_2e_4), 1198 (1) (k_1e_2), 1344 (2) (k_1e_2), 1386 (1b) (e_3), 1895 ($^1/_2$) (e_2), 2049 ($^1/_2$b) (k_1e_2Hg), 2952 (5) ($q_1p_1k_1i_1e_2$), 3015 (4b) ($q_1o_1k_1i_2e_2$).

Die Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben. Die Zahlen der ersten Klammer bedeuten die geschätzten relativen Intensitäten, die Buchstaben der zweiten Klammer die erregenden Linien; die Indices geben an, auf wieviel der aufgenommenen Platten die Linien ausgemessen werden konnten.

Die leichte Zersetzlichkeit der Substanz und die Schwierigkeit des Arbeitens bei tiefen Temperaturen brachte es mit sich, daß die RAMAN-Aufnahmen einen verhältnismäßig starken Untergrund auf-

wiesen, der das Ausmessen erschwerte. Trotzdem scheinen die oben angegebenen Frequenzen dadurch einigermaßen gesichert, daß sie auf mehreren Platten mit befriedigender Übereinstimmung gefunden werden konnten. Lediglich die Frequenz bei 998 cm^{-1} konnte nur auf einer Platte mit Sicherheit beobachtet werden.

Eine der Frequenz 801 cm^{-1} zugeordnete Linie dürfte der stärksten des Acetons, das sich infolge seiner großen Flüchtigkeit auch bei tiefen Temperaturen aus dem Keten nur schwer vollständig entfernen läßt, entsprechen.

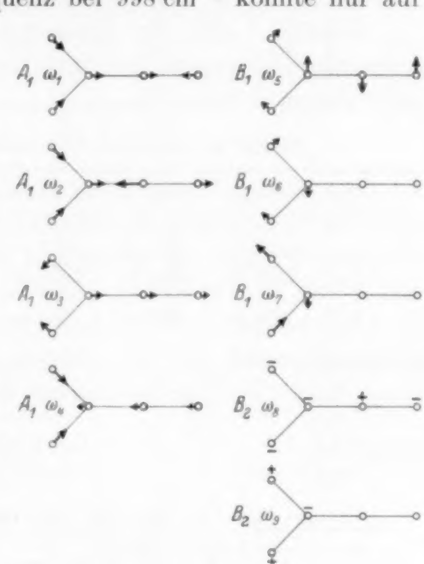


Fig. 2.
Schematisierte Schwingungsformen.

Analyse des Ergebnisses.

Nimmt man an, daß im Ketenmolekül der Formel $H_2C = C = O$ entsprechend die beiden Kohlenstoffatome und das Sauerstoffatom in einer Geraden angeordnet sind, und daß außerdem die beiden H-Atome in einer Ebene durch diese Gerade und symmetrisch zu dieser liegen, so gehört ein solches Modell der Symmetriegruppe C_{2v} an. Für ein solches Modell sind in Tabelle 1 die Auswahlregeln und die Verteilung der Schwingungstypen angeführt. Die dazugehörigen schematischen Schwingungsformen sind aus Fig. 2 zu entnehmen.

Tabelle 1.

Typus	C_2			Auswahl			Kette			CH	
							δ	ν	γ	δ	ν
A_1	s	s	s	p	a	M_z	—	$\omega_1\ \omega_2$	—	ω_3	ω_4
A_2	s	as	as	dp	ia		—	—	—	—	—
B_1	as	as	s	dp	a	M_y	ω_5	—	—	ω_6	ω_7
B_2	as	s	as	dp	a	M_x	ω_8	—	ω_9	—	—

s = symmetrisch, as = antisymmetrisch; p = polarisiert, dp = depolarisiert im Raman-Effekt; a, ia = aktiv, inaktiv in u. r. Absorption; M_i = Moment in der i-Richtung; ν = Valenz-, δ, γ = Deformationsschwingung.

Aus dem Vergleich dieser, für das Keten möglichen Schwingungsformen mit solchen anderer Substanzen, deren Moleküle ähnlich aufgebaut sind, kann man nun die für das Keten zu erwartenden Frequenzhöhen mit einiger Wahrscheinlichkeit einschränken.

Tabelle 2 gibt die Frequenzen einiger zum Vergleich herangezogener Substanzen und ihre Zugehörigkeit zu den verschiedenen Schwingungsformen an.

Tabelle 2. Schwingungsformen und Frequenzhöhen.

		CO_2	$(O:C:N)$	$O:N:N$	$H_2C:C:CH_2$	$H_2C:CH_2$	$H_2C:O$
Kette	ω_1	1336 (st)	1302 (st)	1287 (st)	1074 (st)		
	ω_2	2350 (v)	2206 (s)	2223 (s)	fehlt		
	ω_5, ω_8	670 (v)	616 (ss)	590 (ss)	,,		
γ CH	ω_9	—	—	—	,,	750—800 (s)	910 (s)
δ CH	ω_6	—	—	—	,,	950—1200 (s)	1030 (m)
	ω_3	—	—	—	1435 (m)	1340 (m)	1489 (m)
ν CH	ω_4	—	—	—	2995 (st)	3000 (m)	2915 (m)
	ω_7	—	—	—	3060 (m)	3080 (m)	2992 (m)

Fig. 3. Gegenüberstellung des erwarteten und beobachteten Spektrums.

In Fig. 3 wurde das beobachtete RAMAN-Spektrum dem nach den Aussagen von Fig. 2 und Tabelle 2 erwarteten Schwingungsspektrum gegenübergestellt; Linien, die depolarisiert sein sollten, sind in letzterem quergestrichelt, polarisierte Linien lang ausgezogen. Erstere sind im RAMAN-Effekt schwach, letztere stark intensiv zu erwarten; nur die Linie ω_2 dürfte eine Ausnahme machen und wenig intensiv auftreten, da sie zu einer Schwingung gehört, die in einem linearen Molekül ohne H-Atome erfahrungsgemäß (Tabelle 2) wenig raman-aktiv ist. Die horizontalen Doppelpfeile geben den Fehlerbereich der Erwartung an.

Insoweit man das beobachtete Spektrum als experimentell gesichert annehmen kann, ist die Übereinstimmung in Fig. 3 befriedigend. Sieht man dementsprechend $\omega_1 = 1130$ und $\omega_2 = 2049$ als die Valenzfrequenzen eines unsymmetrischen Dreimassenmodells mit den

Massen $m_1 = 16$, $m_2 = 12$ und $m_3 = 14$ an, dann ergibt eine Überschlagsrechnung für die Valenzkräfte f_{12} ($C:O$) und f_{23} ($C:C$) die Werte

$$f_{12} \approx f_{23} \approx 11 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}.$$

Aus dem RAMAN-Spektrum des Kohlensuboxydes $O:C:C:C:O$ haben ENGLER-KOHLRAUSCH[1]) die Werte $f_{12} = 13·9$, $f_{23} = 11·1$ berechnet, allerdings unter Voraussetzung der Existenz einer Kraft $f_{13} = 1·3 \cdot 10^5$; eine solche Voraussetzung würde hier zu unvernünftigen Kraftwerten führen, man müßte f_{13} viel kleiner ansetzen.

Die vorliegende Arbeit wurde mit den Mitteln des Institutes für anorganische und physikalische Chemie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben ausgeführt, für deren freundliche Überlassung ich dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. A. DADIEU danken möchte. Herrn Prof. Dr. K. W. F. KOHLRAUSCH habe ich für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Ausarbeitung des theoretischen Teiles meinen Dank auszusprechen.

[1]) ENGLER-KOHLRAUSCH, derzeit im Druck.

Nachtrag zur Arbeit „Die Gitterkonstante des reinsten Aluminiums".

Von

A. Ieviņš und M. Straumanis.

(Eingegangen am 21. 10. 36.)

Die Gitterkonstante des reinsten Aluminiums wurde nochmals in einer sorgfältig hergestellten DEBYE-SCHERRER-Kamera vom Durchmesser von 86 mm nach unserer Methode bestimmt. Der gefundene Wert schloß sich sehr gut dem in der früheren Arbeit gemessenen an[1]). Es wurden im ganzen vier Aufnahmen hergestellt, deren Auswertung in der folgenden Tabelle zusammengefaßt ist.

Tabelle 1. Gitterkonstante des reinsten *Al* (reduziert auf 25° C). *Cu*-Strahlung, 7 mA, 40 kV, 86-mm-Kamera. Durchmesser des Präparates 0·18 mm.

Film Nr.	Aufnahmetemperatur °C	Gitterkonstanten des *Al* gemessen	Gitterkonstanten des *Al* reduz. auf 25° C
596	25·60	4·0414$_9$	4·0414$_4$
597	25·60	4·0415$_3$	4·0414$_8$
598	44·30	4·0432$_7$	4·0414$_6$
599	25·85	4·0415$_4$	4·0414$_9$
599[2])	25·85	4·0415$_1$	4·0414$_7$
		Mittelwert:	4·0414$_7$ ± 0·0000$_1$ [3])

Diese Konstanten wurden nur aus den beiden letzten Linien 333 α_1 und α_2, die immer die besten Resultate lieferten, berechnet. Daß zur Bestimmung der Gitterkonstante nach unserer Methode, ohne auf die Absorption Rücksicht zu nehmen, nur diese Linien die genauesten Werte liefern, wurde in einer Arbeit über das *NaCl* und das Steinsalz gezeigt, wo die von SIEGBAHN angenommene Gitterkonstante des natürlichen Steinsalzes 5·62800 Å bis auf 0·0057 % zurückerhalten werden konnte[4]). Aus allen unseren *Al*-Aufnahmen läßt sich nun folgender Endwert für die Gitterkonstante des *Al* ableiten[1]):

[1]) IEVIŅŠ, A. und STRAUMANIS, M., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 265. [2]) Der Film 599 wurde nach 3 Wochen von Herrn Dipl.-Ing. K. KARLSONS vermessen, der eine solche Messung zum ersten Male durchführte. Trotzdem lag die berechnete Konstante innerhalb der angegebenen Fehlergrenze, was für die Objektivität der Methode zeugt. [3]) Mittlerer quadratischer Fehler des arithmetischen Mittelwertes. [4]) STRAUMANIS, M. und IEVIŅŠ, A., Z. Physik **102** (1936) 359.

Tabelle 2. Endwert der Gitterkonstante des reinsten *Al* bei 25° C. Wellenlängen: $K\alpha_1 = 1·53740$; $\alpha_2 = 1·54123$.

Kamera Nr.	Kamera-durchmesser in mm	$a_{25°}$
I	57·4	4·0414$_6$
II	57·4	4·0414$_5$
III	57·4	4·0414$_6$
IV	86·0	4·0414$_7$
V	114·8	4·0414$_3$
	Endwert	**4·0414$_5$ ± 0·0000$_2$ Å**[1]).

Die Präzision der Methode beträgt 0·0005 % (1:200000), sie kann aber im Falle scharfer Linien und bei Benutzung sehr genauer Kameras noch steigen (siehe Tabelle 1). Es sei nochmals darauf verwiesen, daß sich diese Genauigkeit nicht auf den absoluten Wert der Konstante bezieht, sondern auf die Methode. Weiter haben wir uns aus den Aufnahmen überzeugt, was auch teilweise aus der Tabelle 2 erkennbar ist, daß mit zunehmendem Durchmesser die Präzision nicht wesentlich gesteigert wird. Diese Tatsache ist aber verständlich, da mit steigendem Durchmesser auch die Unschärfe der Linien zunimmt, die infolgedessen weniger genau vermeßbar werden.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient des *Al* konnte aus den Filmen 596, 597 und 598 zwischen 25° und 45° zu $23·29 \cdot 10^{-6}$ bestimmt werden, was mit dem früheren Wert $23·13 \cdot 10^{-6}$ gut übereinstimmt.

---

1) Auf Brechung korrigiert. Die Fehlergrenze gibt hier höchste Abweichung der einzelnen Messungsreihen vom Mittelwerte an.

Riga, Analytisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettlands.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 36. 1200.

Molwärme, Entropie und chemische Konstante des Phosphorwasserstoffs[1]).

Von

Klaus Clusius und **Albert Frank.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 10. 36.)

Fester Phosphorwasserstoff existiert in drei verschiedenen Zuständen. Die Umwandlungen hängen sehr wahrscheinlich mit der gehemmten Drehbarkeit im Gitter zusammen und sind an folgende Daten geknüpft:

		$T^\circ_{\text{abs.}}$	Umwandlungswärme cal/Mol
Umwandlung	III → II	$30{\cdot}3_2$	19·6
Umwandlung	II → I	$88{\cdot}5_3$	114·3
Schmelzen	I → flüssig	$139{\cdot}6_6$	267·9

Außerdem treten bei 35° und 51° abs. noch reproduzierbare „Buckel“ in den Kurven für die Molwärmen auf.

Für die thermische Entropie aus unseren Versuchsdaten und die statistische Entropie des Phosphins unter Fortlassung der Kernspinanteile ergibt sich am Siedepunkt von $185{\cdot}7_2$° abs. für das ideale Gas von 1 Atm. Druck:

$$S_{\text{stat.}}: \quad 46{\cdot}43 \text{ Clausius}$$
$$S_{\text{therm.}}: \quad 46{\cdot}39 \text{ Clausius}$$
$$S_{\text{stat.}} - S_{\text{therm.}} = 0{\cdot}04 \pm 0{\cdot}10 \text{ Clausius.}$$

Die Differenz liegt ganz innerhalb der Fehlergrenzen, so daß bei der Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes auf PH_3 keine Schwierigkeiten auftreten. Dieses Ergebnis ist überdies gleichzeitig ein indirekter Beweis, daß das Trägheitsmoment des Phosphins um die Figurenachse sehr nahe bei $8{\cdot}26 \cdot 10^{-40}\,\text{g} \cdot \text{cm}^2$ liegen muß.

Bei den Messungen der Molwärmen wurden anfangs Werte erhalten, die zwar gut auf einer Kurve lagen, aber nicht reproduziert werden konnten. Dabei trat ein später nicht mehr beobachteter Umwandlungspunkt bei 37·0° abs. mit aller Sicherheit auf. Diese Beobachtungen werden mit der Bildung eingefrorener Phasen in Beziehung gesetzt, die durch mangelnde Orientierung der Gitterbausteine bei manchen Gasen zu kleine calorimetrische Entropiewerte ergeben.

Die Untersuchungen über Molwärme und Entropie kondensierter Gase haben in den letzten Jahren gezeigt, daß die calorisch ermittelte Entropie in den meisten Fällen mit der nach statistischen Gesichts-

[1]) Letzte Veröffentlichung über Molwärme und Entropie: D_2, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 237, 258.

punkten aus Molekülkonstanten errechneten übereinstimmt. Es wurden aber auch Abweichungen gefunden, für die man entweder eine mangelhafte Orientierung der Gitterbausteine im Kristall oder das Auftreten von Molekülmodifikationen — wie bei den Para-Ortho-Zuständen der Wasserstoffisotope — verantwortlich machen mußte. Letzten Endes kann man alle Abweichungen vom statistischen Entropiewert stets durch eine ausbleibende oder mindestens stark verzögerte Einstellung der thermodynamischen Gleichgewichtsverhältnisse erklären.

In diesem Zusammenhang bietet das Verhalten des Phosphorwasserstoffes besonderes Interesse. Dieses Gas existiert im festen Zustand wenigstens in drei Formen, wie einer von uns bereits früher festgestellt hat[1]). Dabei ist der Übergang der beiden Tieftemperaturmodifikationen ineinander insofern bemerkenswert, als er eigentümlichen Verzögerungen und Störungen unterliegen kann, die eine Ursache für Entropieverschiedenheiten sind. In der vorliegenden Arbeit haben wir die energetisch-calorischen Verhältnisse, die dabei von Wichtigkeit sind, quantitativ näher untersucht.

1. Darstellung des reinen Phosphins.

In einem Strom reinen Wasserstoffgases wurden 60 g reines Phosphoniumjodid mit 30%iger Kalilauge allmählich zersetzt. Das entwickelte Gas wurde mit Kalilauge gewaschen, über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet, dann durch ein auf $-80°$ C gekühltes U-Rohr geleitet und schließlich in einer Ausfriertasche mit flüssiger Luft kondensiert. Das bereits sehr saubere Rohprodukt wurde geschmolzen und zur Entfernung des Wasserstoffes in zehn Anteilen bis auf etwa 70% der Gesamtmenge verdampft. Den Rest unterwarfen wir bei $-115°$ und einem Dampfdruck von ~ 120 mm *Hg* einer sehr langsamen Fraktionierung.

Der Tripelpunktsdruck wurde in der in der folgenden Arbeit angegebenen Vorrichtung[2]) untersucht; er war während des Zusammenschmelzens der festen Phase konstant $27{\cdot}25 \pm 0{\cdot}05$ mm *Hg*.

2. Ergebnisse für die reproduzierbaren Mol- und Umwandlungswärmen.

Es wurden insgesamt nicht weniger als zehn Meßreihen für die Molwärme durchgeführt. Die ersten drei Meßreihen lieferten sehr

[1]) Clusius, K., Z. Elektrochem. **39** (1933) 598. [2]) Clusius, K. und Frank, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 420.

merkwürdige und später nicht wieder zu erhaltende Ergebnisse, was bei derartigen Untersuchungen eigentlich nie der Fall ist. Auf die dabei beobachteten Eigentümlichkeiten soll in Abschnitt 5 näher eingegangen werden. Die sieben anderen Versuchsserien ergaben dagegen trotz einer sehr verschiedenartigen thermischen Vorbehandlung des Kondensates — wie schnelle oder sehr langsame Abkühlung, stundenlanges Tempern dicht unter dem Umwandlungspunkt bei 88·5° abs. — gut übereinstimmende Resultate. Die Ergebnisse dieser Molwärme-

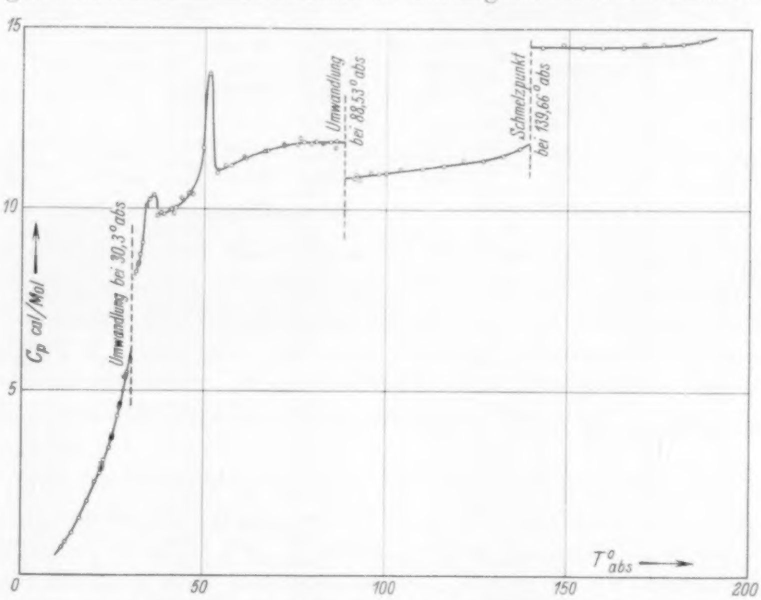


Fig. 1. Molwärme des festen und flüssigen Phosphorwasserstoffes.

messungen und der dabei beobachteten Umwandlungswärmen werden durch Tabelle 1 und 2 dargestellt und durch Fig. 1 graphisch veranschaulicht.

Fester Phosphorwasserstoff existiert, wie schon erwähnt, einwandfrei in drei Modifikationen. Die Umwandlungspunkte weisen nicht dieselbe Schärfe wie der Schmelzpunkt auf und besondere Versuche haben uns überzeugt, daß bei jeder Energiezufuhr während der Umwandlung stets eine kleine endliche Temperaturerhöhung stattfindet. Beim Schmelzpunkt war das wie bei jedem echten Phasenübergang nicht der Fall. Immerhin wird der Hauptteil der Umwandlungsenergie innerhalb von 0·05° frei, so daß man für die Zwecke

Tabelle 1.

Molwärme des kondensierten Phosphorwasserstoffes.

Meßreihe	$T_{abs.}$	C_p	Meßreihe	$T_{abs.}$	C_p
IV	$11{\cdot}2_5$	$0{\cdot}76_9$	VII	66·5	11·58
IV	$12{\cdot}3_5$	$0{\cdot}93_3$	VI	67·1	11·60
IV	$14{\cdot}0_7$	$1{\cdot}18_9$	VI	71·7	11·78
IV	$16{\cdot}0_8$	$1{\cdot}59_0$	VII	71·9	11·73
IV	$18{\cdot}3_3$	$2{\cdot}04_2$	IX	75·5	11·76
IV	20·4	$2{\cdot}55_4$	VI	$76{\cdot}2_5$	11·94
V	21·7	$2{\cdot}78_9$	VII	77·2	11·85
X	22·1	$2{\cdot}91_5$	IX	79·2	11·80
IX	22·3	$2{\cdot}93_8$	VI	80·5	11·85
VI	22·4	$3{\cdot}01_7$	VII	82·4	11·80
IV	22·7	$3{\cdot}12_2$	IX	82·6	11·80
V	24·1	$3{\cdot}45_8$	VI	84·5	11·84
X	24·9	$3{\cdot}69_1$	IX	86·0	11·67
IV	24·9	$3{\cdot}75_5$	VII	86·1	11·87
IX	25·0	$3{\cdot}73_6$	Umwandlungspunkt bei 88·53° abs.		
VI	$25{\cdot}0_5$	$3{\cdot}79_7$	IX	91·3	10·84
V	26·5	$4{\cdot}30_7$	VI	91·6	10·95
IV	$26{\cdot}9_5$	$4{\cdot}54_6$	VII	92·7	10·77
VI	$27{\cdot}1_5$	$4{\cdot}61_0$	VI	95·7	10·99
IX	27·3	$4{\cdot}65_5$	VII	97·9	10·95
V	28·5	$5{\cdot}38_6$	VI	99·9	10·97
IV	28·6	$5{\cdot}36_3$	VII	104·0	11·08
VI	28·9	$5{\cdot}46_2$	VII	110·0	11·10
IX	29·0	$5{\cdot}52_0$	VII	115·8	11·19
Umwandlungspunkt bei 30·32° abs.			VII	121·3	11·34
IX	31·5	$8{\cdot}32_4$	VII	126·7	11·32
VI	32·0	$8{\cdot}50_8$	VII	132·2	11·47
V	32·1	$8{\cdot}56_8$	VII	136·7	11·67
IV	32·4	$8{\cdot}79_0$	Schmelzpunkt bei 139·66° abs.		
IX	33·1	$9{\cdot}11_8$	VII	143·2	14·49
VI	34·2	10·03	VII	148·5	14·56
IV	34·2	10·09	VII	153·9	14·48
IX	35·0	10·24	VII	159·3	14·48
IV	36·1	10·36	VII	165·0	14·50
VI	37·1	$9{\cdot}80_5$	VII	170·6	14·58
IV	38·2	$9{\cdot}90_2$	VII	176·3	14·58
IX	38·8	$9{\cdot}86_0$	VII	181·3	14·54
IV	$41{\cdot}0_5$	10·00	VII	185·8	14·68
VI	$41{\cdot}5_5$	$9{\cdot}87_7$			
IX	42·1	10·03			
IV	43·8	10·28			
IX	45·7	10·42			
VI	46·9	10·40			
IX	49·6	11·67			
VI	51·4	13·72			
IX	53·5	10·98			
VI	55·7	11·18			
IX	57·4	11·18			
VI	60·8	11·43			
VII	61·2	11·39			

Reihe IV bis VI: $0{\cdot}3030_3$ Mole
Reihe VII bis VIII: $0{\cdot}3026_2$ Mole
Reihe IX bis X: $0{\cdot}3002_9$ Mole

Tabelle 2.
Schmelz- und Umwandlungswärmen des Phosphorwasserstoffes.

Meß-reihe	Mol-menge	Zugeführte Wärme pro Mol	Intervall der Temperatur	Umwandlungs- bzw. Schmelzwärme	
IV	0·3030$_3$	37·10	29·30° bis 31·65°	20·1$_4$	Umwandlung bei 30·32°
V	0·3030$_3$	33·44	29·40° „ 31·35°	19·5$_6$	
VI	0·3030$_3$	28·88	29·63° „ 30·97°	19·4$_7$	
IX	0·3002$_9$	28·64	29·72° „ 31·00°	19·4$_5$	
			Mittel	19·6$_5$	
VI	0·3030$_3$	148·64	86·57° bis 89·61°	113·7	Umwandlung bei 88·53°
VII	0·3026$_2$	145·88	87·51° „ 90·29°	114·5	
IX	0·3002$_9$	131·29	87·73° „ 89·18°	114·8	
			Mittel	114·3	
VII	0·3026$_2$	303·15	138·43° bis 141·08°	268·2	Schmelzpunkt bei 139·66°
VIII	0·3026$_2$	296·56	138·44° „ 140·65°	268·1	
			Mittel	268·1$_5$	

thermodynamischer Rechnungen die Zustandsänderungen in erster Näherung als isotherm ansehen kann. Vermutlich hängen die beim PH_3 beobachteten Merkwürdigkeiten wie bei anderen Hydriden, so dem H_2S[1]), CH_4[2]) und SiH_4[3]) mit dem Auftreten gehemmter Drehbarkeit im Gitter zusammen. Diese Deutung ist jedenfalls mit dem Charakter der Umwandlungspunkte, insbesondere dem bei 30·3° abs., am besten vereinbar.

Bei der Abkühlung erstarrte die Flüssigkeit ohne Unterkühlung zunächst bei 139·6$_6$° abs. zum PH_3 I, der bei weiterem Wärmeentzug bei 88·5$_3$° in PH_3 II überging. Die Umwandlung setzte hier stets erst nach einer Unterkühlung ein, die bis zu 0·5° betrug. Die Molwärme des PH_3 II ist auffallenderweise größer als die des PH_3 I und zeigt einige merkwürdige Buckel bei 36·5° und 51° abs., die durch keine thermische Vorbehandlung zu beseitigen waren und sich durchaus als reproduzierbar erwiesen. Wahrscheinlich hängen sie mit den später zu besprechenden Störungen zusammen, die bei den ersten Versuchsreihen zwischen 30° und 40° abs. auftraten. Bei 30·3° geht dann PH_3 II in PH_3 III über, der bis 10° abs. keine Besonderheiten hat. Bei der abenteuerlichen Beschaffenheit der C_p-Kurve wurde von vornherein auf eine Wiedergabe der Resultate etwa durch Debye-Funktionen verzichtet.

1) Clusius, K. und Frank, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 420; daselbst weitere Literatur. 2) Clusius, K., Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 41. 3) Clusius, K., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 213.

3. Calorische und statistische Entropie des PH_3.

Die Verdampfungswärme des Phosphins wurde in einer Anordnung, die wir später beschreiben werden, zu 3492 ± 4 cal/Mol bei 760 mm *Hg* ermittelt [1]). Die Abweichung vom idealen Gaszustand konnte unter Zuhilfenahme der kürzlich veröffentlichten B-Werte des Gases beim Siedepunkt genau berücksichtigt werden [2]).

Für die Entropieänderung eines realen Gases gilt allgemein

$$ds = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dp.$$

Zieht man eine vereinfachte Zustandsgleichung der Form

$$pv_{\text{real}} = RT + Bp$$

heran, so ergibt sich bei konstanter Temperatur für den Entropieunterschied des idealen gegenüber dem realen Gas:

$$S_{\text{ideal}} - S_{\text{real}} = \left(\frac{dB}{dT}\right)_p p.$$

Nach LONG und GULBRANSEN gilt für B des PH_3:

$$B = 406{\cdot}4 - 1{\cdot}045 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 3{\cdot}0216 \cdot 10^7 \cdot T^{-2} + 1{\cdot}3141 \cdot 10^{12} \cdot T^{-4} - 2{\cdot}2656 \cdot 10^{16} \cdot T^{-6}.$$

Daraus erhalten wir bei 185·7 abs., dem Siedepunkt des PH_3, ein dB/dT von 6·5 cm³ Atm./Grad entsprechend 0·157 Clausius.

Für die calorische Entropie bekommt man nach unseren Ergebnissen folgende Zusammenstellung [3]):

Tabelle 3. Calorische Entropie des PH_3 in Clausius/Mol.

$S_{0° \to 30{\cdot}3_2° \text{ abs.}}$ (fest III)	$2{\cdot}74_4$
Umwandlung III → II bei $30{\cdot}3_2°$ abs.	$0{\cdot}64_9$
$S_{30{\cdot}3_2° \to 88{\cdot}5_3° \text{ abs.}}$ (fest II)	$11{\cdot}61_2$
Umwandlung II → I bei $88{\cdot}5_3°$	$1{\cdot}29_2$
$S_{88{\cdot}5_3° \to 139{\cdot}6_6° \text{ abs.}}$ (fest I)	$5{\cdot}08_4$
Schmelzentropie bei $139{\cdot}6_6°$	$1{\cdot}92_0$
$S_{139{\cdot}6_6° \to 185{\cdot}7_2° \text{ abs.}}$ (flüssig)	$4{\cdot}13_4$
Verdampfung (flüssig → Gas) bei $185{\cdot}7_2°$ abs. und 1 Atm. Druck	$18{\cdot}80_3$
Idealkorrektur 6·5 cm³-Atmosphären/Grad	$0{\cdot}15_7$
$S_{\text{therm.}}$	$46{\cdot}39 \pm 0{\cdot}10$ Clausius

1) Die TROUTONsche Konstante des Phosphins ist auffallend klein, nämlich nur 18·8. Der kürzlich von DURRANT, PEARSON und ROBINSON (J. chem. Soc. London **1934**, 730) aus Dampfdruckmessungen abgeleitete Wert für die Verdampfungswärme von 3·85 kcal ist um etwa 10% zu hoch. Übrigens liefert die von HENNING und STOCK (Z. Physik **4** (1921) 226) angegebene Dampfdruckformel einen unkorrigierten Wert von 3·54 kcal und nicht die von den englischen Autoren angegebene zu große Zahl. 2) LONG, E. A., und GULBRANSEN, E. A., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 203. 3) Die Einheit der Entropie bezeichnen wir nach

Die Molwärmen wurden unterhalb von 10° abs. mit einem DEBYEschen Θ-Wert von 91 extrapoliert, der am besten dem Verlaufe der Molwärme in diesem Temperaturgebiet entspricht.

Um die statistische Entropie zu berechnen, kann man vereinfachende Annahmen machen und das Phosphinmolekül als eine starre, dreiseitige Pyramide auffassen. Von den drei Hauptträgheitsmomenten eines solchen symmetrischen Kreisels sind zwei gleich groß, während das zur Symmetrieachse gehörende für gewöhnlich einen davon abweichenden Wert besitzt.

Trägheitsmomente des PH_3. In der folgenden Tabelle sind alle über die PH_3-Trägheitsmomente veröffentlichten Daten zusammengestellt:

Tabelle 4.

$J_A = J_B \cdot 10^{40}$ g · cm²	$J_C \cdot 10^{40}$ g · cm²	Autor
4·78	6·24	ROBERTSON und FOX[1])
6·22	—	WRIGHT und RANDALL[2])
Kugelkreisel	6·22	FUNG und BARKER[3])
—	8·26	YOST und ANDERSON[4])

Sicher richtig in dieser Tabelle ist überhaupt nur der fett gedruckte Wert für die beiden gleichen Trägheitsmomente von WRIGHT und RANDALL, der aus der Rotationsfeinstruktur der Parallelbanden erhalten wurde. Sicher falsche und zwar viel zu kleine Werte haben ROBERTSON und FOX aus ihren Zuordnungen der Banden abgeleitet. Die damit berechnete statistische Entropie liegt nämlich weit unter unserem thermischen Entropiewert, was unmöglich ist. Aber auch die von BARKER vermutungsweise vorgeschlagene Deutung, daß das Phosphinmolekül ein Kugelkreisel mit dem Trägheitsmoment $6·22 \cdot 10^{-40}$ sein könnte, ist nicht haltbar, da sich dann immer noch ein gegen unsere thermischen Daten zu kleiner Wert ergibt.

Nimmt man den Wert von $6·22 \cdot 10^{-40}$ für die Trägheitsmomente senkrecht zur Figurenachse als richtig an, so muß der Beitrag von J_c nach unseren Beobachtungen mindestens

$$R/2 \ln J_c = 46·39 - 44·34 = 2·05 \text{ Clausius}$$

dem Vorschlag des Deutschen Formel- und Normungsausschusses mit „Clausius". Ein System erfährt eine Entropieänderung von 1 Clausius, wenn bei $T°$ abs. T cal auf reversiblem Wege zu- bw. abgeführt werden.

[1]) ROBERTSON, R. und FOX, J. T., Proc. Roy. Soc. London (A) **120** (1928) 128, 149, 161, 189. [2]) WRIGHT, N. und RANDALL, H. M., Physic. Rev. **44** (1933) 341. [3]) FUNG, L. W. und BARKER, E. F., Physic. Rev. **45** (1934) 238. [4]) YOST, D. M. und ANDERSON, T. F., J. chem. Physics **2** (1934) 624.

betragen (wenn man von dem Faktor 10^{-40} absieht), was einem Trägheitsmoment von $7{\cdot}9_5 \cdot 10^{-40}$ entspricht[1]). Dieser Wert würde nach der Beziehung

$$J_c = \frac{2 J_A (m_P + 3 m_H)}{\frac{3 m_P}{2 \sin \alpha/2} - m_P + 3 m_H}$$

einen Valenzwinkel α von 98° für das Phosphoratom erfordern.

Yost und Anderson haben für J_c einen vorläufigen Wert von $8{\cdot}26 \cdot 10^{-40}$ angegeben, indem sie annahmen, der Valenzwinkel sei gerade 100°. Dieser Betrag gibt ebenfalls eine recht gute Übereinstimmung zwischen $S_{\text{therm.}}$ und $S_{\text{stat.}}$. Mit diesem Wert werden wir weiterhin rechnen. Der von den Amerikanern angenommene und von uns aus unseren Messungen abgeleitete, nur um 2° kleinere Winkel ist von sehr plausibler Größe. Der Stickstoffvalenzwinkel beträgt nämlich beim Ammoniak 104° und muß beim Ersatz von N durch P notwendigerweise wegen der stärkeren Polarisierbarkeit des Phosphoratoms verkleinert werden. Ganz analog wird ja auch der Wasserwinkel von 104° auf 92° beim Schwefelwasserstoff herabgesetzt.

Es mag etwas kühn erscheinen, aus calorischen Daten einen Rückschluß auf das Trägheitsmoment des PH_3 ziehen zu wollen, da sich ja alle Unsicherheiten in diesem Wert auswirken müssen. Doch bleiben diese indirekte Methode und die Abschätzung des Valenzwinkels vorläufig der einzige Weg, um J_c einigermaßen genau zu ermitteln. Zum mindesten können wir, wie oben gezeigt wurde, zu kleine Werte für J_c sicher ausschließen. Am ehesten wäre das fehlende Trägheitsmoment des PH_3 aus dem Isotopeneffekt der Parallelbanden des PD_3 zu bestimmen; das beim Ammoniak mögliche Verfahren, aus der durch den Tunneleffekt des N-Atoms hervorgerufenen Aufspaltung J_c abzuleiten, fällt wegen des schwereren P-Atoms und wegen der steileren Beschaffenheit der PH_3-Pyramide leider fort.

Die statistische Entropie am Siedepunkt ergibt sich nun aus der folgenden Gleichung unter Weglassung des Kernspinanteiles $R \ln 16$ zu

$$S_{\text{stat.}} = 3/2\, R \ln M + 4\, R \ln T_s + R/2 \ln J_A \cdot J_B \cdot J_C - R \ln s + 265{\cdot}244 + S_s$$

$$S_{\text{stat.}} = 46{\cdot}43 \text{ Clausius,}$$

wenn folgende Werte für die einzelnen Größen eingesetzt werden:

[1]) Die Zahl 44·34 ergibt sich aus der Formel in der dritten Zeile von unten auf der vorliegenden Seite, wenn man die Größe des 3. Trägheitsmomentes zunächst noch offen läßt.

Gaskonstante R = 1·986 cal
Molgewicht M = 34·044
Siedetemperatur $T_s = 185{\cdot}7_2{}^\circ$ abs.[1])
Trägheitsmomente $\begin{cases} J_A = J_B = 6{\cdot}22 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{gcm}^2 \\ J_C = 8{\cdot}26 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{gcm}^2 \end{cases}$
Symmetriezahl $s = 3$
Schwingungsentropie S_S.

Der Anteil der Schwingungsentropie ist nur sehr gering. Das ist ein glücklicher Umstand, da die endgültige Zuordnung der Normalschwingungen noch nicht feststeht. Setzt man

$$\nu_\pi = 2327\ \mathrm{cm}^{-1},\quad \delta_\pi = 990\ \mathrm{cm}^{-1},\quad {}^2\nu_\sigma = 2031 \text{ und } {}^2\delta_\sigma = 1121,$$

so liefern nur die δ-Schwingungen bei 185·7° abs. einen Beitrag von $0{\cdot}01_3$ Clausius.

Der Unterschied zwischen statistischer und thermischer Entropie beträgt

$$S_{\mathrm{stat.}} - S_{\mathrm{therm.}} = 46{\cdot}43 - 46{\cdot}39 = 0{\cdot}04 \pm 0{\cdot}10 \text{ Clausius}$$

und liegt ganz innerhalb der Versuchsfehler. Daraus muß man schließen, daß die Ortho- und Para-Modifikationen beim Phosphin den calorischen Entropiewert nicht beeinflussen können und daß sich dieses Gas so wie H_2S[2]) und N_2[3]) und nicht wie H_2[4]) oder D_2[5]) verhält. Dieser Schluß wird durch die ausführlich diskutierte Unsicherheit des Trägheitsmomentes J_c nicht beeinflußt.

4. Chemische Konstante und Dampfdruckkonstante[6]).

Die von uns ermittelten Daten kann man außer zur Berechnung der thermischen Entropie auch zur Berechnung der Dampfdruckkonstanten

$$j_p = \log p + \frac{L}{4{\cdot}573\, T_s} + \frac{S_{T_s}}{4{\cdot}573} - 4 \log T_s - \frac{S_S}{4{\cdot}573} - \frac{4\,R}{4{\cdot}573} + \frac{K}{4{\cdot}573}$$

heranziehen, wobei die einzelnen Größen, soweit sie nicht schon genannt wurden, folgende Bedeutung haben:

Dampfdruck in Atmosphären p.
Verdampfungswärme L bei $T_s = 185{\cdot}7_2{}^\circ$.
Entropie des Kondensates bei der Verdampfungstemperatur S_{T_s}.
Korrektur K für die Abweichung vom idealen Gaszustand.

[1]) Henning, F. und Stock, A., Z. Physik **4** (1921) 226. [2]) Siehe die folgende Arbeit. [3]) Eucken, A., Physik. Z. **30** (1929) 825. Giauque, W. F. und Clayton, I. O., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4875. [4]) Giauque, W. F., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 4822. [5]) Clusius, K. und Bartholomé, E., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 258. [6]) Diese zweckmäßige Nomenklatur stammt von A. Eucken (Physik. Z. **30** (1929) 818).

Unter Einsetzung der Zahlenwerte wird

$$j_p = \log 1 + \frac{3492}{4{\cdot}573 \cdot 185{\cdot}7_2} + \frac{27{\cdot}44}{4{\cdot}573} - 4 \log 185{\cdot}72 - \frac{0{\cdot}01_3}{4{\cdot}573} - \frac{4}{2{\cdot}303} + \frac{0{\cdot}157}{4{\cdot}573}.$$

$$\mathbf{j_p = -0{\cdot}66_6 \pm 0{\cdot}02.}$$

Für die chemische Konstante $\overset{*}{j}_k$ erhält man unter Benutzung der auf S. 413 angegebenen Zahlenwerte und unter den gleichen Voraussetzungen (starres, pyramidenförmiges Molekül):

$$j_k = 56{\cdot}265 + 1{\cdot}5 \log M + {}^1/_2 \log J_A J_B J_C - \log s$$

$$j_k = 56{\cdot}265 + 1{\cdot}5 \log 34{\cdot}044 + {}^1/_2 \log 6{\cdot}22^2 \cdot 8{\cdot}26 \cdot 10^{-120} - \log 3$$

$$\mathbf{j_k = -0{\cdot}66_2.}$$

Die beiden Werte j_p und j_k stimmen ausgezeichnet miteinander überein, was ja schon aus den nahe zusammenfallenden Werten für $S_{\text{therm.}}$ und $S_{\text{stat.}}$ hervorging.

5. Über die unreproduzierbaren Meßreihen.

Nachdem wir über die reproduzierbaren Versuche bei den Molwärmemessungen berichtet haben und dieselben zu einer befriedigenden Auswertung heranziehen konnten, soll noch der zu Beginn der Versuche erhaltenen, wechselnden C_p-Ergebnisse gedacht werden. Die ersten Meßreihen gaben so widersprechende und merkwürdige Resultate, daß man zunächst überhaupt an der Möglichkeit zweifeln konnte, beim festen Phosphin je übereinstimmende Werte von definierter Bedeutung zu erhalten. Die auch in allen früheren Arbeiten geübte Gewohnheit, dieselbe Substanz in verschiedenen Temperaturgebieten wiederholt einer Messung zu unterwerfen, war für die Kenntnis des Verhaltens des PH_3 ausschlaggebend. In der Tat hätte die Aufnahme einer einzigen Meßreihe den merkwürdigen Tatbestand nicht enthüllen können — denn die Punkte einer jeden Meßreihe liegen gut auf einer Kurve, während die Versuchsreihen voneinander durchaus abweichen.

Bei diesen ersten Meßreihen wurde der Phosphorwasserstoff folgenden Abkühlungen und Erwärmungen ausgesetzt:

Tabelle 5.

Tag 2. 3. 33	Abkühlung	Erwärmung
Meßreihe I	Rasche Abkühlung vom Schmelzpunkt auf 20° abs. in etwa 1 Stunde, weiter bis 10° abs. in etwa $^1/_2$ Stunde. Umwandlungen bei 88·5°, 37·0° und 30·3° abs. beobachtet (siehe Fig. 2)	
		Molwärme von 10° bis 20° abs. gemessen.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Tag 2. 3. 33	Abkühlung	Erwärmung
Meßreihe II	Abermalige Abkühlung auf 10° abs.	
		Molwärme von 10° bis 41° abs. gemessen; Umwandlungswärmen bei 30·3° und 37·0° abs. bestimmt.
Meßreihe III	Wieder abgekühlt auf 20° abs., wieder Haltepunkte bei 37·0° und 30·3° abs. beobachtet	
		Molwärme von 20° bis 35° abs. gemessen. Umwandlung bei 30·3° abs. festgestellt, benutzte Molmenge für Reihe I bis III 0·3027$_3$ Mole.

Am merkwürdigsten ist das Auftreten eines Umwandlungspunktes bei 37·0° abs., der bei Meßreihe IV bis X an demselben Gas später nie mehr aufgefunden werden konnte. Zum Beleg sind auf Fig. 2 die Abkühlungskurven der Meßreihe I und IV wiedergegeben.

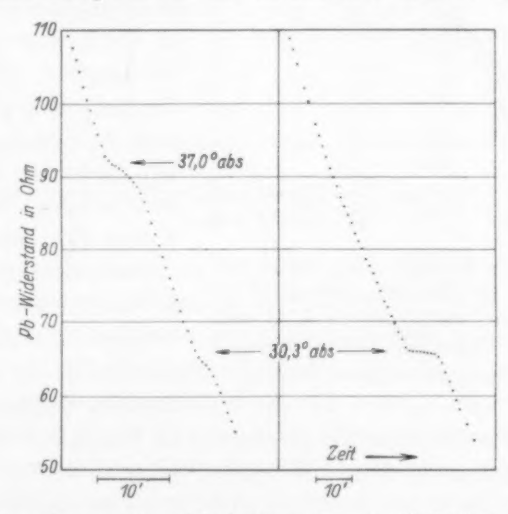


Fig. 2. Abkühlungskurven des Calorimeters für die Meßreihen I und IV. Die Ordinate gibt den Widerstand des *Pb*-Thermometers in Ohm und die Abszisse die Zeit an. Die Meßpunkte liegen 30 Sekunden auseinander. Die linke Kurve entspricht einer etwa doppelt so schnellen Abkühlung wie die rechte; deshalb sind die Haltepunkte links nicht so scharf ausgeprägt.

Von der Umwandlung bei 37·0°, die sich auf Kurve I deutlich abzeichnet, ist auf Kurve IV nichts mehr zu bemerken. Die Umwandlungswärme bei 30·3° betrug im anomalen Fall nur 7·8$_5$ cal/Mol, während sich bei den späteren Meßreihen der auf S. 409 angegebene viel höhere Wert von 19·6$_5$ cal/Mol ergab. Die Umwandlung bei 37·0° konnte nur einmal bestimmt werden und erforderte 31·9 cal/Mol. Ein Irrtum über das tatsächliche Auftreten einer Umwandlungswärme bei 37·0° abs. ist ausgeschlossen.

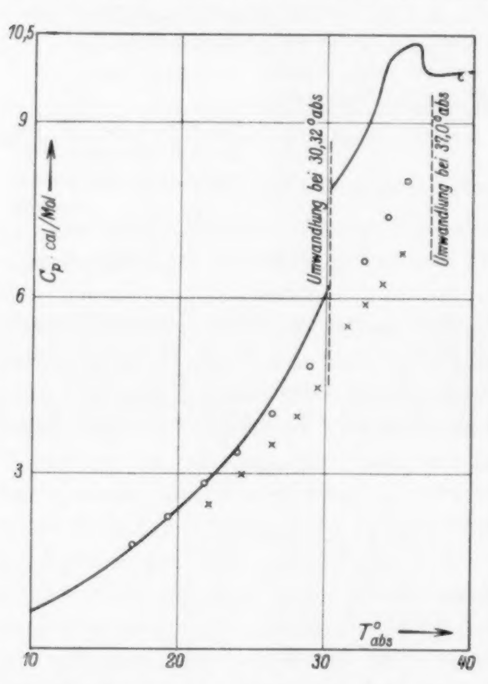


Fig. 3. Molwärme des PH_3. Die Kreise und Kreuze geben die nicht reproduzierbaren Werte für die Molwärme der Meßreihen I, II und III wieder. Die ausgezogene Kurve entspricht den reproduzierbaren Ergebnissen der Fig. 1.

Auf Fig. 3 sind die Ergebnisse der C_p-Messungen für die Meßreihe I bis III vereinigt. Die ausgezogene Kurve ist durch die reproduzierbaren Meßpunkte der Versuchsreihen IV bis X gelegt, während die Kreise die gut übereinstimmenden Meßpunkte von Reihe I und II, die Kreuze die der Reihe III angeben. Man sieht, daß die Meßreihen ganz verschiedene C_p-Kurven liefern, die sich praktisch erst oberhalb 37·0° wieder vereinigen. Die Kurve III läßt sich leider nicht auswerten, da die Versuche noch vor der Umwandlung bei 37° wegen eines Gaseinbruches in das Vakuum beendet werden mußten.

Bei näherer Betrachtung gewinnt man folgenden Eindruck von der Sachlage, die am besten an Hand des Verlaufes der freien Enthalpie

[1]) In einem anderen Zusammenhang, nämlich zur Deutung der Unschärfe und Hysterese der Methanumwandlung, nahmen kürzlich A. Eucken und E. Bartholomé das Auftreten von Zwischenzuständen an (Gött. Nachr., Neue Folge 2 (1936) 51). Siehe auch Justi, E. und v. Laue, M., Berl. Ber. **1934**, 237. Z. techn. Physik **15** (1934) 521. Eucken, A., Z. techn. Physik **15** (1934) 530.

(GIBBSsches Potential) Φ durch die schematische Fig. 4 erläutert wird. In dieser Figur stellen Φ_2, Φ_3 und Φ_z den Verlauf der freien Enthalpie für die Zustände PH_3 II, PH_3 III und eine angenommene „Zwischenphase" PH_3 Z dar[1]). Die letztere liegt im Bereiche $T_A \rightarrow T_B$, der dem Temperaturintervall 30·3° bis 37·0° entspricht, sehr nahe bei Φ_2. Wahrscheinlich existiert überhaupt eine Schar von Φ_z-Kurven, die in dem angegebenen Bereich einen schmalen Streifen in der Nähe von Φ_2 bedecken. Wir lassen es dahingestellt, da es für unsere Betrachtung unwesentlich ist, ob sich die Kurven schneiden oder ob

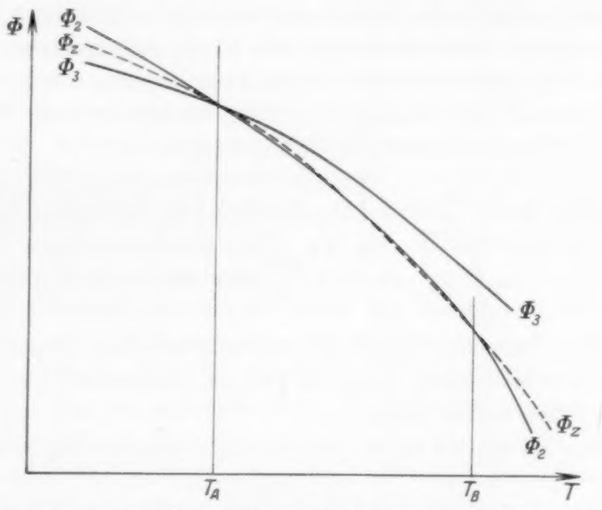


Fig. 4. Schematischer Verlauf der freien Enthalpie zwischen 30·3° und 37·0° abs. des festen Phosphins.

sie, was von vornherein nicht ausgeschlossen werden kann, sich unter Berührungen höherer Ordnung durchdringen. Für letzteres Verhalten würde die Unschärfe der Umwandlungen sprechen, die aber ebensogut durch Verzögerungseffekte bewirkt sein könnte.

Kühlt man das Kondensat ab, so bewegt man sich zunächst längs Φ_2 bis T_B. Nach T_B gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Man geht längs Φ_2 weiter bis T_A, worauf die Umwandlung in PH_3 III erfolgt und weiterhin Φ_3 durchlaufen wird.

2. Bei T_B tritt die Umwandlung in Φ_z ein und man geht nun längs Φ_z bis T_A, worauf mit einer kleineren Richtungsänderung als im Falle 1 — entsprechend einer kleineren Wärmetönung — der Übergang in PH_3 III erfolgt.

Beim Erwärmen werden dieselben Kurven in umgekehrter Richtung durchlaufen. Ein Übergang von Φ_z nach Φ_2 zwischen T_A und T_B ist anscheinend sehr unwahrscheinlich oder zum mindesten stark gehemmt — beobachtet wurde er bisher jedenfalls noch nicht.

Wir haben den Eindruck, daß beim Auftreten der Phase $PH_3\,Z$ der Übergang in den Zustand PH_3 III unvollständig ist. Dafür spricht unter anderem, daß die Beobachtungen der Meßreihen I und II und erst recht der Reihe III auch unterhalb 30° tiefer als die „Normalwerte" liegen und an diese erst bei 20° abs. anschließen. Sollten dabei eingefrorene Phasen auftreten, so müßte die Anwendung des NERNSTschen Wärmesatzes für die Beobachtungsdaten von Meßreihe I bis II gegenüber den Normalwerten eine etwas zu kleine Entropie ergeben: Im vorliegenden Falle kann man diese Erwartung prüfen, wenn man folgende Beziehung auswertet:

$$\int_{20^\circ}^{30{\cdot}3} C_{p_N}\, d\ln T + \frac{UW_{30\cdot3}}{T_{30\cdot3}} + \int_{30\cdot3}^{37} C_{p_N}\, d\ln T = \int_{20}^{30\cdot3} C_{p_{I-II}}\, d\ln T + \frac{UW_{30\cdot3}}{T_{30\cdot3}}$$
$$+ \int_{30\cdot3}^{37} C_{p_{I-II}}\, d\ln T + \frac{UW_{37^\circ}}{T_{37^\circ}} + \Delta S.$$

Dabei stehen links die Daten der reproduzierbaren Versuche, rechts die Daten der Meßreihen I und II und die erwartete Entropiediskrepanz ΔS. Man erhält dann:

$$1{\cdot}62_2 + 0{\cdot}64_9 + 1{\cdot}90_1 = 1{\cdot}51_1 + 0{\cdot}25_9 + 1{\cdot}44_7 + 0{\cdot}86_0 + \Delta S,$$
$$\Delta S = 0{\cdot}09_5.$$

Die Übereinstimmung ist immer noch verhältnismäßig gut; allerdings liefern die Meßreihen I und II samt ihren Umwandlungen doch einen um 0·09 Clausius kleineren Entropiewert als die Normalkurve, so daß der dazugehörige Ordnungszustand im Kristallgitter auch sicher geringer ist.

Die auffälligsten Beispiele für mangelnde Richtungsorientierung im Kristall, die eine beträchtliche Entropiedifferenz zur Folge hatten, sind beim Kohlenoxyd[1]), Stickoxyd[2]) und Stickoxydul[3]) gefunden worden. GIAUQUE hat vermutet, daß durch Tempern unterhalb

[1]) CLUSIUS, K. und TESKE, W., Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 135. CLAYTON, J. O. und GIAUQUE, W. F., J. chem. Soc. London **54** (1932) 2610. [2]) JOHNSTON, H. L. und GIAUQUE, W. F., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 3194. [3]) CLUSIUS, K., Z. Elektrochem. **40** (1934) 98. BLUE, R. W. und GIAUQUE, W. F., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 991.

des Umwandlungspunktes die Unstimmigkeit beim Kohlenoxyd zum Verschwinden gebracht oder wenigstens verkleinert werden müßte. Augenblicklich ist es aber noch unbewiesen, daß die in unseren Laboratorien zur Verfügung stehenden Zeiten ausreichend sind, um auf diesem Wege merkliche Effekte der erwarteten Art hervorzubringen. Eine Ordnung des Gitters bei fortschreitender Abkühlung braucht ja *nicht notwendigerweise* einzutreten. Es wird vielmehr meistens in einem so tiefen Temperaturgebiet, in dem die ordnenden Kräfte gegenüber kT beträchtlich werden, die Reaktionsgeschwindigkeit bereits verschwindend klein sein, so daß die Ordnung praktisch nicht mehr erreicht werden kann. Im übrigen haben Versuche am Monosilan genau gezeigt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit in diesem Falle wirklich einen abnorm großen Temperaturkoeffizienten besitzt[1]). Am ehesten sollten Versuche am Kohlenoxyd mit möglichst *langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit während der Bildung* der Tieftemperaturphase Aussicht auf Erfolg haben. Ein solches Vorgehen dürfte wirkungsvoller als alle Temperungsversuche bei *konstanter* Temperatur sein.

Beim Phosphorwasserstoff bietet die Natur uns freiwillig ein Beispiel für einen Fall, der eben an der Grenze steht. Die völlige Ordnung im Gitter stellt sich meistens noch ein. Durch Zufälligkeiten unbekannter Art, die möglicherweise mit dem Gefäßmaterial und der Oberflächenbeschaffenheit des Calorimeters zusammenhängen, wird aber bisweilen das Auftreten von kristallisierten Zwischenzuständen ermöglicht, die bei weiterer Abkühlung nicht mehr einen vollständigen Ordnungszustand erreichen lassen, so daß dann kleine Entropiedifferenzen auftreten.

Die Messungen für die vorliegende Arbeit wurden teils im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen, teils im Physikalisch-Chemischen Institut an der Universität München ausgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen sind wir für weitgehende Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

[1]) Clusius, K., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 213.

Physikalisch-chemisches Institut an der Universität München.

Molwärme, Entropie und chemische Konstante des Schwefelwasserstoffs[1]).

Von

K. Clusius und A. Frank.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 10. 36.)

Die Molwärmen und Umwandlungswärmen des festen Schwefelwasserstoffes, der in drei Modifikationen existiert, werden untersucht. Die hauptsächlichen Wärmetönungen und Umwandlungstemperaturen sind folgende:

	Umwandlung	Temperatur	Wärmetönung cal/Mol
	III → II	$103{\cdot}5_7$	362·1
	II → I	$126{\cdot}2_4$	108·7
(Schmelzpunkt)	I → flüssig	$187{\cdot}6_0$	568·3

Für die statistische und thermische Entropie des Schwefelwasserstoffes und Wassers im Gaszustand bei 1 Atm. Druck ergibt sich weiterhin:

	H_2O bei 298·2° abs.	H_2S bei 212·8° abs.
$S_{stat.}$	45·17 Clausius	46·42 Clausius
$S_{therm.}$	$44{\cdot}23 \pm 0{\cdot}10$ Clausius	$46{\cdot}33 \pm 0{\cdot}10$ Clausius
$\Delta S_{stat.-therm.}$	$0{\cdot}94 \pm 0{\cdot}1$ Clausius	$0{\cdot}09 \pm 0{\cdot}10$ Clausius

Während also beim Schwefelwasserstoff die fraglichen Entropiewerte innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, ist das beim analog gebauten Wasser nicht der Fall. Nach Giauque und Ashley soll dafür die Nullpunktsrotation der Orthowassermoleküle verantwortlich sein, die zu einer Entropiedifferenz von $0{\cdot}75 \cdot R \ln 2 = 1{\cdot}03$ Clausius Anlaß geben würde. Es wird vorgeschlagen, die Richtigkeit dieser Erklärung durch eine genaue Untersuchung der thermisch-calorischen Eigenschaften des D_2O festzustellen, da man für schweres Wasser aus Analogiegründen einen Wert von $0{\cdot}333 \cdot R \ln 2 = 0{\cdot}46$ Clausius für $\Delta S_{stat.-therm.}$ erwarten muß, der von der Nullpunktsrotation der Para-D_2O-Moleküle herrühren würde. Vielleicht ist aber auch eine andere Erklärung richtig: Der Entropieunterschied beim H_2O könnte noch dadurch bedingt sein, daß das gewöhnliche Eis I bei tiefen Temperaturen metastabil ist und daß das nach dem Phasendiagramm mögliche Eis II wegen zu kleiner Reaktionsgeschwindigkeit sich nicht bildet. Trifft diese Deutung zu, so ist für H_2O und D_2O sehr nahe derselbe Entropieunterschied für $S_{stat.-therm.}$ zu erwarten. Jedenfalls tritt eine entsprechende Schwierigkeit für H_2S nicht auf.

[1]) Letzte Veröffentlichung über Molwärme und Entropie: PH_3, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 405.

Kürzlich haben wir gezeigt, daß sich fester Schwefelwasserstoff in thermisch-calorischer Hinsicht wesentlich anders als festes Wasser verhält[1]). Während nämlich beim Eis die Anwendung des NERNSTschen Wärmesatzes in der üblichen Weise nicht ohne weiteres möglich ist[2]), besteht eine solche Beschränkung beim Schwefelwasserstoff keineswegs. Dieses Ergebnis ist bei der Ähnlichkeit der beiden Moleküle sehr auffallend und wurde unabhängig von uns durch GIAUQUE und BLUE[3]) ebenfalls gefunden. Aus der Veröffentlichung der amerikanischen Forscher kann man entnehmen, daß ihre Resultate für die Molwärme bereits Ende 1932 vorlagen. Zu derselben Zeit hatte der eine von uns gleichfalls Versuche über den Energieinhalt des festen H_2S im Gange, die im Januar 1933 abgeschlossen und in graphischer Form im Februar desselben Jahres veröffentlicht wurden[4]). Daß unsere ausführliche Publikation erst so spät erfolgt, hat wohl denselben Grund, wie die späte Veröffentlichung von GIAUQUE und BLUE. Zunächst konnte man nämlich die thermischen Daten zu einer Beurteilung der Eigenschaften des festen Schwefelwasserstoffes nicht verwenden, da die notwendigen Molekülkonstanten noch unbekannt waren. Dies wurde anders, als im vorigen Jahr CROSS[5]) Untersuchungen über das ultrarote H_2S-Bandenspektrum veröffentlichte, aus dem die fehlenden Bestimmungsstücke entnommen werden konnten. Auf die Resultate von CROSS stützen sich sowohl die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit als auch die Berechnungen von GIAUQUE und BLUE.

1. Die Reinheitsprüfung des Schwefelwasserstoffs.

Die Darstellung des Gases wurde bereits an anderer Stelle beschrieben[6]). Hier möchten wir ein sehr einfaches Verfahren zur Reinheitsprüfung von Gasen schildern, das auch beim Schwefelwasserstoff angewendet wurde. Es besteht darin, daß die Änderung des Tripelpunktsdruckes des Gases in Abhängigkeit von dem Mengenverhältnis der festen zur flüssigen Phase untersucht wird. Ist die Substanz rein, so sind Schmelztemperatur und Tripelpunkts-

[1]) CLUSIUS, K. und FRANK, A., Naturwiss. **24** (1936) 62. [2]) GIAUQUE, W. F. und ASHLEY, M. F., Physic. Rev. **43** (1933) 81. [3]) GIAUQUE, W. F. und BLUE, R. W., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 831. [4]) CLUSIUS, K., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **32** (1933) 171. Siehe auch: Z. Elektrochem. **39** (1933) 598. [5]) CROSS, P. C., Physic. Rev. **46** (1934) 536; **47** (1935) 7 u. a. J. chem. Physics **3** (1935) 168. [6]) CLUSIUS, K., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1933**, 171.

druck eindeutig scharf. Wenn aber merkliche Mengen an Verunreinigungen vorliegen, so wird der Schmelzpunkt T_e erniedrigt und steigt dann während des Aufschmelzens um ΔT an. Entsprechend ändert sich auch der Tripelpunktsdruck um

$$\Delta p = \frac{L}{R T_e^2} p \Delta T \approx 12 \frac{p \Delta T}{T_e} .$$

Diese Faustformel erhält man aus der vereinfachten CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung, wenn die Verdampfungsentropie am Tripelpunkt L/T_e zu etwa 24 Clausius angesetzt wird. Für die meisten kondensierten Gase, die oberhalb von flüssiger Luft sieden, trifft dies genügend genau zu. Die Beobachtung von Δp ist demnach um so empfindlicher, je höher der Tripelpunktsdruck und je niedriger die Schmelztemperatur liegt. Man kann also die Schmelzpunktsschärfe ΔT abschätzen, wenn Δp während des Zusammenschmelzens beobachtet wurde.

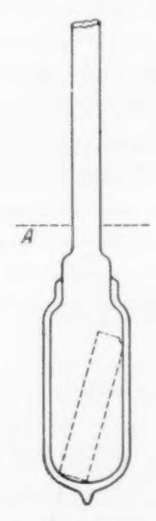


Fig. 1. Anordnung zur Bestimmung der Schmelzpunktsschärfe durch Messung des Tripelpunktsdruckes während des Zusammenschmelzens.

Die Hauptvorzüge gegenüber einer thermometrischen Untersuchung der Schmelzpunktsschärfe oder gar einer calorimetrischen Ermittlung des „Vorschmelzens" sind durch die geringe notwendige Substanzmenge, sowie die Einfachheit und Schnelligkeit der Prüfung bedingt. Eine besondere Temperaturmessung ist überhaupt überflüssig und 0·2 bis 0·3 cm³ festes Kondensat reichen für einen Versuch aus. Das Verfahren eignet sich daher sehr gut zur Überwachung des Fortschreitens eines bei der Gasdarstellung eingeschalteten Reinigungsprozesses. Ferner werden nicht nur die löslichen Verunreinigungen mit verschwindendem Dampfdruck, sondern auch alle okkludierten Gase bei der beschriebenen Art der Kontrolle erfaßt. Dieser zusätzliche Anteil für Δp ist in der oben angegebenen Näherungsformel natürlich nicht berücksichtigt.

Den Versuch selbst führt man am besten in dem auf Fig. 1 gezeigten Vakuumkölbchen aus, das vorteilhaft in zwei verschiedenen Größen an die übliche STOCKsche Apparatur angesetzt wird. Es ist außer mit dem zu untersuchenden Gasvorrat noch mit einem Quecksilbermanometer verbunden. Zunächst taucht

man das Kölbchen bis in die Höhe von A in flüssige Luft und läßt das Gas erst langsam zutreten, so daß sich ein Ring von festem Kondensat bildet, der das Rohr allmählich verschließt. Der Gasrest kann dann schnell aufkondensiert und von unten her zum Erstarren gebracht werden. Die so gebildete Substanzstange läßt man in das Kölbchen fallen, indem man das Glasrohr von oben her rings mit einem Föhn anwärmt. Das Stäbchen nimmt dann die gestrichelte Lage ein und schmilzt wegen der guten Wärmeisolation nur ganz allmählich während $^1/_4$ bis $^3/_4$ Stunden zusammen, so daß der Tripelpunktsdruck in aller Ruhe verfolgt werden kann. Die an dem Stäbchen herabrinnende dünne Flüssigkeitsschicht bietet dabei die beste Gewähr für eine innige Berührung der drei Phasen.

Beispiel: Die Schmelzpunktsschärfe einer Kryptonprobe wurde bei 116° abs. calorimetrisch zu 0·016° ermittelt[1]). Die Beobachtung des Tripelpunktsdruckes (549 mm *Hg*) ergab einen Anstieg von etwa 1 mm *Hg* während des Aufschmelzens; es war demnach

$$\Delta T \approx \frac{1 \cdot 116}{12 \cdot 549} = 0{\cdot}017^\circ$$

in guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen direkt ermittelten Wert.

Der Tripelpunktsdruck des Schwefelwasserstoffes wurde mit dieser Anordnung zu $173{\cdot}70 \pm 0{\cdot}05$ mm *Hg* gefunden; die Schmelzpunktsschärfe war demnach besser als 0·009°. Giauque und Blue geben $173{\cdot}8_9$ mm *Hg* in guter Übereinstimmung mit unserem Wert an.

2. Die calorimetrische Meßapparatur

war die bei unseren Arbeiten stets benutzte und bewährte Anordnung. Zur Erreichung der tiefsten Temperatur von etwa 10° abs. diente die kürzlich beschriebene Vorrichtung[2]). Die Temperaturmessung geschah wieder mit einem Blei-Widerstandsthermometer, das in der Nähe von 20° und 80° abs. sorgsam geeicht und an eine Normalwiderstandstabelle angeschlossen wurde.

3. Ergebnisse der Molwärmenmessung.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Molwärmenmessung mitgeteilt, die auf Fig. 2 samt den Resultaten von Giauque und Blue graphisch wiedergegeben sind. Die Übereinstimmung mit den amerikanischen Beobachtern ist recht zufriedenstellend.

[1]) Clusius, K., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 459. [2]) Clusius, K. und Goldmann, H. J., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 256.

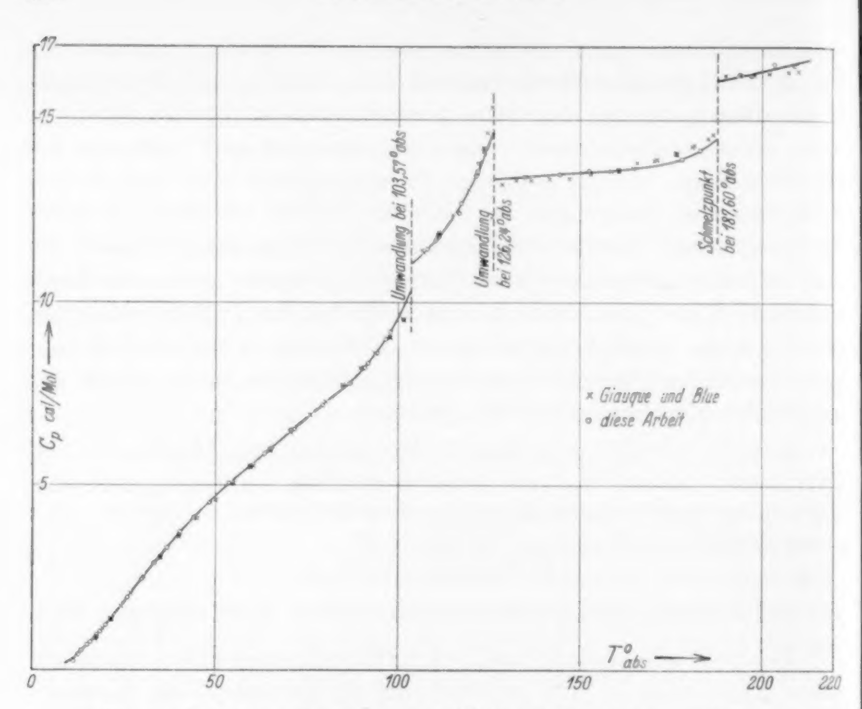


Fig. 2. Molwärme des festen und flüssigen Schwefelwasserstoffes.

Tabelle 1. Molwärme des kondensierten H_2S.

Meßreihe	$T_{abs.}$	C_p	Meßreihe	$T_{abs.}$	C_p
III	$11{\cdot}1_8$	$0{\cdot}24_1$	I	$63{\cdot}5$	$5{\cdot}88_0$
III	$12{\cdot}4_7$	$0{\cdot}41_8$	III	$65{\cdot}1$	$6{\cdot}01_9$
III	$13{\cdot}3_7$	$0{\cdot}52_9$	III	$70{\cdot}6$	$6{\cdot}51_9$
III	$14{\cdot}9_1$	$0{\cdot}67_1$	I	$71{\cdot}6$	$6{\cdot}55_1$
III	$15{\cdot}8_3$	$0{\cdot}75_7$	I	$79{\cdot}4$	$7{\cdot}21_7$
III	$17{\cdot}4_2$	$0{\cdot}88_3$	I	$86{\cdot}9$	$7{\cdot}81_5$
III	$17{\cdot}5_6$	$0{\cdot}94_0$	II	$90{\cdot}8_5$	$8{\cdot}25_0$
III	$18{\cdot}5_6$	$1{\cdot}04_5$	II	$91{\cdot}7$	$8{\cdot}36_6$
III	$20{\cdot}0$	$1{\cdot}21_3$	I	$94{\cdot}2$	$8{\cdot}65_0$
III	$21{\cdot}4$	$1{\cdot}38_4$	II	$96{\cdot}6$	$9{\cdot}03_3$
III	$26{\cdot}0$	$1{\cdot}98_2$	II	$97{\cdot}9$	$9{\cdot}21_2$
III	$29{\cdot}9$	$2{\cdot}48_5$	Umwandlungspunkt bei $103{\cdot}5_7$ ° abs.		
III	$33{\cdot}3$	$2{\cdot}89_1$	II	$107{\cdot}8$	$11{\cdot}43_0$
III	$36{\cdot}7$	$3{\cdot}29_3$	I	$110{\cdot}1$	$11{\cdot}61_5$
III	$40{\cdot}2$	$3{\cdot}66_9$	II	$111{\cdot}0$	$11{\cdot}76_5$
III	$44{\cdot}0_5$	$4{\cdot}10_3$	II	$116{\cdot}7$	$12{\cdot}43_0$
III	$48{\cdot}4_5$	$4{\cdot}51_5$	I	$117{\cdot}2$	$12{\cdot}70_0$
III	$53{\cdot}6$	$5{\cdot}06_0$	II	$121{\cdot}4$	$13{\cdot}48_5$
III	$59{\cdot}5$	$5{\cdot}56_8$	II	$121{\cdot}7$	$13{\cdot}59_0$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Meßreihe	$T_{abs.}$	C_p	Meßreihe	$T_{abs.}$	C_p
Umwandlungspunkt bei 126·2$_4$ ° abs.			Schmelzpunkt bei 187·60° abs.		
I	134·8	13·42$_5$	I	193·6	16·24
I	144·3$_5$	13·50$_5$	I	197·0	16·20
I	152·3	13·60$_5$	I	203·3	16·51
I	160·5	13·61	I	208·9	16·49
II	177·8	13·92			
II	182·8	14·18	Reihe I = 0·3053$_2$ Mole.		
			Reihe II = 0·3016$_0$ Mole.		
			Reihe III = 0·3158$_5$ Mole.		

Fester Schwefelwasserstoff existiert im Gegensatz zu Eis in drei Formen, die wir mit I, II und III bezeichnet haben[1]). Für die Umwandlungstemperaturen und den Schmelzpunkt sind folgende Werte gefunden worden, wobei wir uns auf eine Wiedergabe der Daten der letzten Jahre beschränken[2]).

Tabelle 2.

Umwandlung III → II ° abs.	Umwandlung II → I ° abs.	Schmelzpunkt I → flüssig ° abs.	Autor
103·5	126·3	—	Kemp und Denison[3])
103·1	126·4	187·7	Hitchcock und Smyth[4])
103·52	126·22	187·61	Giauque und Blue
103·5$_7$	126·2$_4$	187·6$_0$	Diese Arbeit.

Die Umwandlungen selbst hängen zweifellos mit dem Übergang von Molekülpendelschwingungen bei tiefen Temperaturen zur „gehemmten Drehbarkeit"[5]) um verschiedene Molekülachsen bei höheren

[1]) Wir möchten vorschlagen, die schon früher benutzte Bezeichnung der verschiedenen H_2S-Formen mit römischen Ziffern beizubehalten, die in Anlehnung an die Bezeichnungsweise von Tammann bei den Eisarten gewählt worden ist. Bei festen Gasen wird die Reihenfolge praktisch so festgelegt, daß man von höheren Temperaturen nach tieferen in der Ziffernfolge vorschreitet. Sonst kann es leicht geschehen, daß beim Auftreten einer neuen Modifikation bei noch tieferen Temperaturen die Ziffernfolge unnötigerweise unregelmäßig wird. [2]) Ältere Werte siehe bei Giauque und Blue, loc. cit. [3]) Kemp, J. D. und Denison, G. H., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 251. [4]) Hitchcock, C. P. und Smyth, C. S., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1084. [5]) Die Bezeichnung „gehemmte" Drehbarkeit verdient vor der üblicheren „freie" Drehbarkeit unbedingt den Vorzug. Die Rotation der Moleküle im Gitter erfolgt ja nicht so unbehindert wie die eines freien Gasmoleküls. Im Gitterverband erfährt jedes Molekül während einer Umdrehung richtungsabhängige Beschleunigungen und Verzögerungen, während im Gas längs einer freien Weglänge viele ungestörte Umläufe einer Molekel stattfinden.

Temperaturen zusammen, wie der eine von uns schon früher ausgeführt hat. Röntgenuntersuchungen deuten überraschenderweise darauf hin, daß alle drei Modifikationen ein kubisch flächenzentriertes Gitter aufweisen[1]). Danach hätte man es nicht mit „echten" Phasenumwandlungen, sondern mit Zustandsänderungen höherer Art im Sinne von EHRENFEST zu tun. Wir wollen indessen auf diese Frage im Augenblick nicht näher eingehen. Weiteres Versuchsmaterial muß den Sachverhalt noch klären; insbesondere wären die Röntgenmessungen durch Untersuchung von H_2S-Kristallen in polarisiertem Licht zu ergänzen. GIAUQUE und BLUE schließen sich der Deutung der beobachteten Zustandsänderungen als Rotationsumwandlungen um verschiedene Molekülachsen im wesentlichen an. Sie erwähnen als weitere Möglichkeit plötzliche Änderungen der Besetzungsdichte verschiedener Quantenzustände mit der Temperatur. Für das Auftauen eingefrorener Achsen sprechen besonders die Messungen der Dielektrizitätskonstanten, die eine starke Änderung der Molpolarisation bei $103{\cdot}5_7°$ abs. und eine viel kleinere bei $126{\cdot}2_4°$ abs. beweisen[2]).

Der Hauptteil der Umwandlungsenergie ist immerhin auf wenige Hundertstel Grade zusammengedrängt, so daß wir die Umwandlungs- und Schmelzwärmen in Tabelle 3 zusammenstellen können.

Tabelle 3.

	Molmenge	Temperaturintervall der Energiezufuhr ° abs.	Zugeführte Energie cal/Mol	Wärmetönung cal/Mol		Werte nach GIAUQUE und BLUE
				Einzelversuch	Mittel	
Umwandlung III → II	0·30160	99·66—105·22	420·5	362·4	362·1	368·0
	0·30160	101·06—107·92	437·0	361·8		
Umwandlung II → I	0·30160	123·82—129·35	185·0	108·5	108·7	107·5 (korrigiert)[3])
	0·30160	123·80—129·31	185·2	109·0		
Schmelzwärme	0·30160	185·59—190·20	660·7	568·0	568·3	568·1
	0·30532	185·14—191·05	688·2	568·7		

[1]) JUSTI, E. und NITKA, H., Physik. Z. **37** (1936) 435. [2]) KEMP, J. D. und DENISON, G. H. und HITCHCOCK, C. P. und SMYTH, C. S., loc. cit. [3]) GIAUQUE und BLUE haben ursprünglich den Wärmeinhalt zwischen 126° und 127° abs. zu 121·3 cal angegeben. Um diesen Wert mit unseren Angaben vergleichbar zu machen, muß der Anteil der Molwärme in Abzug gebracht werden. Dann ergibt sich nach Tabelle 2 und Fig. 2:

$$U_{II \to I} = 121{\cdot}3 - (15{\cdot}5 \cdot 0{\cdot}22 + 13{\cdot}3 \cdot 0{\cdot}78) = 107{\cdot}5 \text{ cal.}$$

4. Die Entropie des H_2S.

Die Entropie des Schwefelwasserstoffes für den Gaszustand am Siedepunkt kann aus den calorischen Daten exakt berechnet werden, wenn noch die Verdampfungswärme wenigstens bei einer Temperatur vorliegt. Bei einem Dampfdruck von 187·0 mm *Hg*, der nach KLEMENC und BANKOWSKI einer Temperatur von 188·7° abs. entspricht[1]), ermittelten wir die Verdampfungswärme zu 4676 ± 5 cal; über Einzelheiten dieser Messungen soll später berichtet werden. Wir erhalten dann folgende, in unserer kurzen Mitteilung bereits abgedruckte Zusammenstellung, aus der die Entropie für den idealen Zustand des Schwefelwasserstoffgases am Siedepunkt hervorgeht[2]).

Tabelle 4. Calorische Entropie des H_2S in Clausius/Mol.

$S_{0^\circ \to 103{\cdot}6^\circ}$ (fest III)	$8{\cdot}00_4$
Umwandlung III → II bei 103·6° abs.	$3{\cdot}49_5$
$S_{103{\cdot}6^\circ \to 126{\cdot}2^\circ}$ (fest II)	$2{\cdot}45_8$
Umwandlung II → I bei 126·2° abs.	$0{\cdot}86_1$
$S_{126{\cdot}2^\circ \to 187{\cdot}6^\circ}$ (fest I)	$5{\cdot}40_3$
Schmelzentropie (I → flüssig) bei 187·6° abs.	$3{\cdot}02_9$
$S_{187{\cdot}6^\circ \to 188{\cdot}7^\circ}$ (flüssig)	$0{\cdot}09_4$
Verdampfung (flüssig → gasförmig) bei 188·7° abs. und 187·0 mm *Hg*	$24{\cdot}77_9$
S-Kompression → 1 Atm.	$-2{\cdot}78_5$
$\int_{188{\cdot}7}^{212{\cdot}7} C_p \, d \ln T$	$0{\cdot}95_3$
S real → ideal (Gaskorrektur)	$\sim 0{\cdot}04_0$
$S_{\text{therm.}}$:	$46{\cdot}33 \pm 0{\cdot}10$ Clausius

Die Extrapolation der C_p-Werte unterhalb 12° abs. erfolgte mit einem DEBYEschen Θ-Wert von 124 für das Molekül. GIAUQUE und BLUE finden — entsprechend der guten Übereinstimmung mit unseren calorischen Daten — den sehr ähnlichen Wert 46·38 Clausius.

Diese thermisch ermittelte Entropie soll nun mit dem statistischen Wert verglichen werden. Letzterer wird in vorliegendem Falle ge-

[1]) KLEMENC, A. und BANKOWSKI, O., Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 348. Die Dampfdruckformel von GIAUQUE liefert praktisch dieselbe Temperatur.

[2]) Gegenüber unserer Nachricht in den Naturwiss. (loc. cit.) wurde die Verdampfungswärme in einer verbesserten Anordnung nochmals bestimmt; ferner wurde zur Extrapolation auf 0° abs. ein zutreffenderer DEBYEscher Θ-Wert benutzt. Die Übereinstimmung ist dadurch noch ein wenig verbessert worden. Die schon früher gezogenen Schlußfolgerungen erfahren natürlich keine Änderung.

nügend genau aus der für starre dreiatomige Moleküle geltenden Beziehung

$$S_{stat.} = 3/2\,R\ln M + R/2\ln J_A J_B J_C + 4\,R\ln T - R\ln s + 265{\cdot}24_4 + S_S$$

erhalten. Der vom Kernspin bedingte Entropiebetrag ist in dieser Formel nicht berücksichtigt, da er sich erst unterhalb von 1° abs. bei den calorischen Messungen bemerkbar machen könnte. Der fragliche Anteil wäre $R\ln 4$, da der Kernspin von S^{32} Null und der eines H-Atoms $^1/_2$ ist. Der von der Schwingungsenergie herrührende Entropiebeitrag S_S ist, wie aus den ultraroten Messungen von Cross hervorgeht, außerordentlich klein[1]). Die Eigenfrequenzen des H_2S-Moleküls sind $\nu_\delta = 1260$ und $\nu_\lambda = \nu_\sigma = 2620\ \mathrm{cm}^{-1}$. Bis zum normalen Siedepunkt bei 212·7° abs. liefert nur die schnellste Schwingung einen Beitrag. Dieser kann für Θ/T-Werte, die größer als 7 sind, gut nach folgender Näherung berechnet werden, die die Entropie pro Freiheitsgrad angibt:

$$S_S = R\,e^{-\Theta/T}(1 + \Theta/T).$$

Für die übrigen Daten wurden folgende Zahlenwerte benutzt:

Gaskonstante	$R = 1{\cdot}986$	
Molekulargewicht	$M = 34{\cdot}076$	
Trägheitsmomente	$J_A = 2{\cdot}667\cdot10^{-40}$	gcm².
(nach Cross)	$J_B = 3{\cdot}076\cdot10^{-40}$	gcm².
	$J_C = 5{\cdot}845\cdot10^{-40}$	gcm².
Siedetemperatur	$T = 212{\cdot}7°$	abs.
Symmetriezahl	$s = 2.$	

Die Ausrechnung ergibt $S_{stat.} = 46{\cdot}42$ Clausius, während Cross bei Verwendung etwas anderer Naturkonstanten 46·44 Clausius erhielt[2]). Der Unterschied

$$S_{stat.} - S_{therm.} = 46{\cdot}42 - 46{\cdot}33 = 0{\cdot}09 \pm 0{\cdot}10 \text{ Clausius}$$

liegt noch durchaus innerhalb der möglichen Versuchsfehler.

Man kann diesen Zusammenhang auch durch Berechnung der Dampfdruckkonstanten j_p und der chemischen Konstanten j_k ausdrücken. Die Dampfdruckkonstante berechnet sich beim Schwefelwasserstoff aus den thermischen Messungen nach der Beziehung:

$$j_p = \log p + \frac{L}{4{\cdot}573\,T} + \frac{S_T}{4{\cdot}573} - \frac{8}{2}\log T - \frac{S_S}{4{\cdot}573} - \frac{4\,R}{4{\cdot}573} + \frac{K}{4{\cdot}573},$$

wobei die einzelnen Größen, soweit sie noch nicht genannt wurden, folgende Bedeutung haben:

1) Cross, P. C., Physic. Rev. **46** (1934) 536; **47** (1935) 7. 2) Cross, P. C., J. chem. Physics **3** (1935) 168.

p = Dampfdruck in Atmosphären
T = Verdampfungstemperatur
L = Verdampfungswärme
S_T = Entropie des Kondensates bei der Verdampfungstemperatur
K = Korrektur für die Abweichung vom idealen Gaszustand.

Es ergibt sich

$$j_p = \log \frac{187{\cdot}0}{760} + \frac{4676}{4{\cdot}573 \cdot 188{\cdot}7} + \frac{23 \cdot 344}{4{\cdot}573} - \frac{8}{2} \log 188{\cdot}7 - \frac{4}{2{\cdot}303} + 0{\cdot}01_0$$

$$\boldsymbol{j_p = -0{\cdot}91_8 \pm 0{\cdot}03.}$$

Die der statistischen Entropie entsprechende chemische Konstante j_k erhält man aus der Gleichung für mehratomige starre Moleküle

$$j_k = 56{\cdot}265 + 1{\cdot}5 \log M + {}^1/_2 \log J_A \cdot J_B \cdot J_C - \log s$$

oder mit Zahlenwerten

$$j_k = 56{\cdot}265 + 1{\cdot}5 \log 34{\cdot}076 + {}^1/_2 \log 2{\cdot}667 \cdot 3{\cdot}076 \cdot 5{\cdot}845 \cdot 10^{-120} - \log 2$$

$$\boldsymbol{j_k = -0{\cdot}89_7}$$

in bester Übereinstimmung mit dem Wert für j_p.

5. Diskussion.

Die Übereinstimmung des calorischen und statistischen Wertes ist insofern überraschend, als das analog gebaute Wassermolekül sich im festen Zustand ganz anders verhält. GIAUQUE und ASHLEY haben nämlich gezeigt, daß der thermodynamisch und statistisch berechnete Entropiewert beim Wasser nicht zusammenfallen[1]). Man findet für 298·1° C:

$$\begin{aligned} H_2O:\ S_{\text{stat.}} &= 45{\cdot}17 \text{ Clausius} \\ S_{\text{therm.}} &= 44{\cdot}23 \quad ,, \\ \hline S_{\text{stat.}} - S_{\text{therm.}} &= \ \ 0{\cdot}94 \text{ Clausius} \end{aligned}$$

Dieser Unterschied, der sicher außerhalb der Versuchsfehler liegt, wurde durch eine Nullpunktsrotation der Orthowassermoleküle erklärt. Würden alle Eismoleküle bei sehr tiefen Temperaturen rotieren, so müßte die beobachtete Entropiedifferenz $R \ln 2 = 1{\cdot}38$ Clausius sein. Da 75% der Wassermoleküle zum Orthozustand gehören, dem die ungeraden Rotationslaufzahlen vorbehalten sind, so daß er nicht ohne weiteres in den nullquantigen Zustand übergehen kann, sollte die beobachtete Differenz $0{\cdot}75 \cdot R \ln 2 = 1{\cdot}03$ Clausius betragen, was in guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen, wirklich beobachteten Unterschied steht.

---

[1]) GIAUQUE, W. F. und ASHLEY, M. F., Physic. Rev. **43** (1933) 81.

Vielleicht ist aber für die Entropiedifferenz noch eine andere Deutung zutreffend. Es könnte nach dem zuerst von TAMMANN aufgefundenen Zustandsdiagramm des Wassers ganz gut sein, daß gar nicht das Eis I, sondern das Eis II die bei tiefsten Temperaturen stabile Eisform ist, die sich nur wegen zu kleiner Reaktionsgeschwindigkeit für gewöhnlich nicht bildet. Die Umwandlungskurve von Eis I und II hat eine solche Neigung, daß sie die Temperaturachse bei tiefen Temperaturen und verschwindendem Druck durchaus noch schneiden könnte. TAMMANN hat jedenfalls bewiesen, daß Eis II bei $-180°$ bei gewöhnlichem Druck nicht sofort in Eis I übergeht; dies tritt erst beim Erwärmen ein[1]).

Zwischen beiden Möglichkeiten wird man leicht eine experimentelle Entscheidung durch entsprechende Messungen an schwerem Wasser herbeiführen können. Sollte die erste Alternative richtig sein, so würden 33·3 % Para-D_2O-Moleküle bei tiefsten Temperaturen noch rotieren, so daß ein Entropieunterschied von $0·333\,R \ln 2 = 0·463$ Clausius zwischen $S_{\text{stat.}}$ und $S_{\text{therm.}}$ gefunden werden muß, der dann also von dem für H_2O verschieden ist. Es wird dabei vorausgesetzt, daß H_2O und D_2O sich analog verhalten, was man unbedenklich annehmen kann, zumal die relativ viel verschiedeneren Wasserstoffisotopen ganz entsprechendes Verhalten aufweisen[2]). Sollte die zweite Erklärung zutreffen, so muß man für D_2O praktisch denselben Entropieunterschied wie für H_2O erhalten, da dann die Differenz in erster Linie durch das Zustandsdiagramm bedingt wird, das für D_2O und H_2O außerordentliche große Ähnlichkeit besitzt[3]).

Unbeschadet der Richtigkeit der einen oder anderen Erklärung beim Wasser kann man jedenfalls beim Schwefelwasserstoff behaupten, daß er eine Nullpunktsrotation mit Sicherheit nicht zeigt, da ja eine größere Entropiedifferenz zwischen $S_{\text{stat.}}$ und $S_{\text{therm.}}$ fehlt.

Beim H_2S stellen sich demnach während des Abkühlens und Erwärmens wirklich stets stabile Zustände ein. Schwefelwasserstoff rotiert zwar bei höheren Temperaturen im Gitter. Trotzdessen zeitigt dieses Verhalten keine weitere Störung, denn bei der Bildung der Modifikation III gehen wahrscheinlich alle Rotationen in Kippschwingungen über, so daß bei weiterer Abkühlung eine Nullpunkts-

---

[1]) TAMMANN, G., Aggregatzustände. 1922. S. 153 bis 157. [2]) CLUSIUS, K. und BARTHOLOMÉ, E., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 258. [3]) TAMMANN, G. und BANDEL, G., Z. anorg. allg. Chem. **221** (1935) 391. BRIDGMAN, P. W., J. chem. Physics **3** (1935) 597.

rotation überhaupt nicht zurückbleibt, die etwa Anlaß zu einer Entropiedifferenz geben könnte.

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Versuche wurden teils im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen, teils in der Physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Würzburg, teils im Physikalisch-Chemischen Institut in München ausgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen sind wir für weitgehende Unterstützung unserer Versuche zu großem Dank verpflichtet.

Nachtrag bei der Korrektur: Die hier berührte Frage nach der Deutung der Nullpunktsentropie des Wassers ist inzwischen erledigt worden. Nachdem zunächst Giauque und Stout[1]) eine sorgfältige Neumessung der calorischen Entropie des H_2O vorgenommen haben, untersuchten Long und Kemp[2]) die analogen Größen für D_2O. Dabei ergaben sich folgende Wertepaare:

	H_2O (298·1° abs.)	D_2O (273·1° abs.)
$S_{\text{stat.}}$:	45·10 Clausius	46·66 Clausius
$S_{\text{therm.}}$:	44·28 Clausius	45·89 Clausius
$S_{\text{stat.}} - S_{\text{therm.}}$:	0·82 Clausius	0·77 Clausius.

Damit sind innerhalb der etwa 0·10 Clausius betragenden Fehlergrenzen die Nullpunktsentropien für leichtes und schweres Wasser gleich groß festgestellt worden. Nach einer Überlegung von Pauling[3]) sollen die Wasserstoffatome im Gitter eine zufällige Verteilung besitzen, die einer Entropie von $R \ln 6/4 = 0{\cdot}81$ Clausius entspricht, was den experimentellen Werten in der Tat sehr nahe kommt.

Nach Ansicht von Giauque und Stout „would heat capacity measurements on some of the high pressure forms of ice undoubtedly lead to correct values of the entropy of water". Wir kamen auf Grund unserer obigen Überlegungen zu einem entsprechenden Ergebnis, das wir aber dahin präzisieren konnten, daß nur die Eisform II als die bei tiefen Temperaturen wirklich stabile Modifikation in Frage kommt.

---

1) Giauque, W. F. und Stout, J. W., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1144. 2) Long, E. A. und Kemp, J. D., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1829. 3) Pauling, L., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2680.

Physikalisch-chemisches Institut an der Universität München.

Über die Elektronenaffinität der Hydroxylgruppe.

XXXIII. Mitteilung in der von L. Birckenbach und Mitarbeitern begonnenen Untersuchungsreihe „Über Pseudohalogene"[1]).

Von

Josef Goubeau.

(Aus dem Chemischen Institut der Bergakademie Clausthal.)

(Eingegangen am 26. 10. 36.)

Aus der bekannten Gitterstruktur des Lithiumhydroxyds wurde dessen Gitterenergie zu 205 kcal/Mol berechnet. Mit Hilfe dieses Wertes ergab sich aus zwei unabhängigen Kreisprozessen die Elektronenaffinität der Hydroxylgruppe zu 76 kcal/Mol; die ermittelte Elektronenaffinität ist bei Atomgruppen eine zusammengesetzte Größe. Die Kenntnis der Elektronenaffinität ermöglicht die Berechnung der Gitterenergien der übrigen Alkalihydroxyde (*NaOH* 176, *KOH* 153, *RbOH* 147, *CsOH* 136 kcal/Mol) und der Hydratationsenergien von OH^- (88 kcal/Mol) und H^+ (260 kcal/Mol).

Das charakteristische, chemische Verhalten der Halogene, vor allem die leichte Bildung negativer Ionen, hat in der Elektronenaffinität seine Maßzahl gefunden. Man versteht darunter die Energie — meistens ausgedrückt in kcal/Mol —, die frei wird, wenn ein Halogenatom ein Elektron aufnimmt und in das Ion übergeht, entsprechend $Hlg + \varepsilon \rightarrow Hlg^- + \text{Elektronenaffinität}_{Hlg}$.

Eine genaue, experimentelle Bestimmung von Elektronenaffinitäten bereitet erhebliche Schwierigkeiten; bisher liegen nur Bestimmungen an Jod und Brom vor, welche 72·4±1·5[2]), 74·2[3]) bzw. 87·5±4·5[4]) kcal/Mol ergaben. Aus Spektren gelang bis jetzt trotz zahlreicher Versuche noch keine einwandfreie Bestimmung[5]). Als

---

[1]) XXXII. Mitt. Birckenbach, L. und Meisenheimer, K., Ber. Dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 723. [2]) Sutton, P. P. und Mayer, J. E., J. chem. Physics **3** (1935) 20. [3]) Glockler, G. und Calvin, M., J. chem. Physics **3** (1935) 771. [4]) Blewett, J. P., Physic. Rev. **49** (1936) 900. [5]) Franck, J. und Scheibe, G., Z. physik. Chem. **139** (1928) 22. Oldenberg, O., Physic. Rev. **43** (1933) 534.

die derzeit sicherste Bestimmungsmethode gilt die indirekte mit Hilfe des BORNschen Kreisprozesses. Auf diesem Wege ergaben sich die Elektronenaffinitäten der Halogene zu $F = 95{\cdot}3$, $Cl = 86{\cdot}5$, $Br = 81{\cdot}5$ und Jod = 74·2 kcal/Mol[1]).

Neben den Halogenen gibt es eine große Reihe von Atomgruppen, die gleich ihnen durch die Bildung negativer Ionen ausgezeichnet sind, von BIRCKENBACH „Pseudohalogene"[2]) genannt. Um eine Systematik dieser unter einem einheitlichen Gesichtspunkt betrachteten Atomgruppen zu erhalten, wäre es wünschenswert, sie entsprechend ihrem elektronegativen Charakter anzuordnen. Bei den bereits vorliegenden Versuchen, z. B. auf Grund der Zersetzungsspannung ihrer Kalisalze[2]), ihres kolloidchemischen Verhaltens oder der Oberflächenspannung (HOFMEISTERsche Ionenreihe), handelt es sich fast ausschließlich um Messungen an hydratisierten Ionen, so daß sich dabei Elektronenaffinität und Hydratationsenergie und womöglich noch andere Eigenschaften der Ionen überlagern. Da aber die Hydratationsenergie sehr weitgehend vom Ionenradius abhängt[3]), so entsprechen diese Reihen nicht einer Anordnung auf Grund ihres elektronegativen Charakters. Eine derartige Reihe erscheint uns nur auf Grund der Bestimmung von Elektronenaffinitäten möglich, weshalb wir uns im folgenden dieser Aufgabe zuwandten. Um an einem Beispiel den einzuschlagenden Weg und die Bestimmungsmöglichkeiten zu untersuchen, wählten wir die Hydroxylgruppe, da in diesem Fall noch am ehesten mit einem „Pseudoatom" gerechnet werden kann, und da davon die notwendigen experimentellen Daten ziemlich sicher bekannt sind.

E. LEDERLE[4]) versuchte bereits auf verschiedenen Wegen eine Bestimmung der Elektronenaffinität der Hydroxylgruppe, wobei er zu einem Wert von 88 kcal/Mol gelangte. Nach H. KUHN[5]) erlauben die angewandten Methoden höchstens eine Abschätzung des Wertes. Später führte J. WEISS[6]) eine Berechnung der Elektronenaffinitäten

[1]) MAYER, J. E. und HELMHOLZ, L., Z. Physik **75** (1932) 19. Jedoch sind auch diese Werte nur auf ±2 kcal genau bekannt, wie ein Vergleich mit den Ergebnissen zeigt, die E. J. W. VERWEY und J. H. DE BOER erhielten (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55** (1936) 431). $F = 92{\cdot}2$, $Cl = 83{\cdot}0$, $Br = 77{\cdot}2$ und Jod = 69·9.
[2]) BIRCKENBACH, L. und KELLERMANN, K., Ber. Dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 786.
[3]) VAN ARKEL, A. E. und DE BOER, J. H., Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. Leipzig, S. Hirzel 1931. S. 203. [4]) LEDERLE, E., Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 353, 362. [5]) KUHN, H., Z. physik. Chem. (B) **19** (1933) 217.
[6]) WEISS, J., Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 966.

von HO_2, OH und O_2 mit Hilfe von Kreisprozessen aus, die zu einem Wert von 86 kcal/Mol für OH führen. Dabei gehen allerdings die recht wenig genauen Werte für die Hydratationsenergien des Wasserstoffions (250 bis 262 kcal/Mol) und des Hydroxylions (80 bis 92 kcal/Mol) in die Rechnung ein, so daß auch dieser Wert mit einer ziemlichen Ungenauigkeit behaftet ist.

Da für unseren Zweck eine möglichst genaue Bestimmung der Elektronenaffinität erforderlich war, so versuchten wir das Ziel über den derzeit sichersten Weg zu erreichen, über den Bornschen Kreisprozeß, der zu diesem Zweck etwas abgeändert werden mußte. An Stelle der Dissoziationsenergie der Halogene wurde die Bildungsenergie des freien Radikals OH gesetzt, so daß sich folgendes Schema ergibt:

$$\begin{array}{ccccc} [M] + {}^1/_2(O_2) & + {}^1/_2(H_2) & \xrightarrow{+\,Q_{MOH}} & [MOH] \\ \downarrow -S_M & \downarrow +Q_{OH} & & \uparrow +U_{MOX} \\ M\ + & OH & \xrightarrow[+\,E_{OH}]{-\,J_M} & M^+ + OH^- \end{array}$$

Daraus folgt:

$$E_{OH} = Q_{MOH} + S_M - Q_{OH} + J_M - U_{MOH}.$$

Es ist E_{OH} die Elektronenaffinität des Hydroxyls, Q_{MOH} die Bildungswärme des Metallhydroxyds, S_M die Sublimationswärme des Metalles, J_M dessen Ionisationsenergie, Q_{OH} die Bildungswärme des freien Hydroxyls und U_{MOH} die Gitterenergie des Metallhydroxyds. Von diesen Werten sind Q_{MOH}, S_M und J_M für alle Alkalimetalle mit Sicherheit bekannt. Q_{OH} läßt sich aus folgenden thermischen und spektroskopischen Daten berechnen:

$$\begin{array}{lll} (H_2) + {}^1/_2(O_2) = (H_2O) & + \ 57{\cdot}9 & \text{kcal} \\ (H_2O) = H + OH & - \ 115{\cdot}0 & ,,\ ^{1)} \\ H = {}^1/_2(H_2) & + \ 51{\cdot}3 & ,,\ ^{2)} \\ \hline {}^1/_2(H_2) + {}^1/_2(O_2) = OH & - \ 5{\cdot}8 & \text{kcal.} \end{array}$$

Demnach fehlt zur Berechnung der Elektronenaffinität allein die Kenntnis der Gitterenergie der Alkalihydroxyde.

[1]) Bonhoeffer, K. F. und Reichardt, H., Z. physik. Chem. **139** (1928) 75.
[2]) Beutler, H., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 287.

Berechnung der Gitterenergie von *LiOH*.

Eine rein experimentelle Bestimmung der Gitterenergie bei Ionengittern stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Dagegen lassen sich aus theoretischen Betrachtungen Formeln ableiten, welche brauchbare Werte ergeben, vor allem unter Berücksichtigung des Gitterbaues. Die bisher einzige Bestimmung der Gitterenergien von Alkalihydroxyden wurde von F. J. Garrick [1]) mit Hilfe eines Kreisprozesses ausgeführt, auf den wir weiter unten noch ausführlicher eingehen werden. Da die Berechnung unter der Annahme erfolgte, daß die Elektronenaffinität des Hydroxyls gleich der des Chlors sei, so können diese Werte nicht zur Berechnung der Elektronenaffinität des Hydroxyls verwendet werden. In Tabelle 1 sind diese Gitterenergien den Werten gegenübergestellt, die sich für die Alkalihydroxyde bei der Benutzung der gebräuchlichsten Formeln ergeben, bei denen fast ausschließlich nur Ladung, Wertigkeit und Größe der Ionen in die Rechnung eingehen. Die Tabelle enthält auch Gitterenergien nach einer von K. Fajans [2]) angegebenen Möglichkeit aus den Hydratationsenergien der Ionen und der Lösungswärme berechnet, wobei die Hydratationsenergie des Hydroxylions zu 86 kcal (Mittel aus 80 und 92) angesetzt wurde.

Tabelle 1. Gitterenergien der Alkalihydroxyde auf verschiedenen Wegen berechnet.

	W. Klemm [3])	A. Kapustinski [4])	M. Born und H. Kornfeld [5])	F. J. Garrick [1])	K. Fajans [2])	A. E. van Arkel und J. H. de Boer [6])
Li	242	230	215		203	205
Na	221	211	205	184	173	166
K	194	184	181	161	150	145
Rb	183	174	172	152	145	137
Cs	174	165	158		134	130

Die Werte nach den verschiedenen Methoden berechnet zeigen untereinander sehr starke Abweichungen, so daß sie einer genauen

[1]) Garrick, F. J., Philos. Mag. (7) **8** (1929) 102. [2]) Fajans, K., Naturwiss. **9** (1921) 729. [3]) Klemm, W., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 1. [4]) Kapustinski, A., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 257, 261. [5]) Born, M. und Kornfeld, H., Physik. Z. **24** (1923) 121. [6]) van Arkel, A. E. und de Boer, J. H., loc. cit. (S. 56).

Berechnung unmöglich zugrunde gelegt werden können. Dabei ergeben die theoretisch berechneten Werte mit Ausnahme der letzten Spalte viel höhere Werte als die aus „experimentellen" Daten abgeleiteten Werte nach F. J. GARRICK und K. FAJANS. Da diese Formeln teilweise nur für kubische Gitter gelten, zum anderen von den kubischen Gittern der Alkalichloride abgeleitet wurden, so ergeben sie bei anderen Gittertypen nur sehr ungenaue Werte, und da alle Alkalihydroxyde sicher nicht kubisch kristallisieren — es ist nur die Struktur des Lithiumhydroxyds bekannt (tetragonal) —, so ist das Versagen dieser Formeln in diesem Fall erklärlich.

Nun haben M. BORN und J. E. MAYER[1]) eine für alle Gittertypen gültige Formel zur Berechnung der Gitterenergie aufgestellt, in der alle Einzelheiten des Gitters berücksichtigt werden, die demnach die genaue Kenntnis der Gitterstruktur zur Voraussetzung hat. Sie lautet:

$$\Phi(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} - \frac{C}{r^6} + B(r) + \varepsilon .$$

Es setzt sich die Gitterenergie zusammen aus dem elektrostatischen Potential $\alpha e^2/r$ als Hauptanteil, wobei α der MADELUNGsche Faktor nur vom Gittertyp und von der Wahl des Ionenabstandes r abhängt, aus dem Abstoßungspotential $B(r)$, einem VAN DER WAALSschen Potential C/r^6 und der Nullpunktsenergie aller Schwingungen ε. Die beiden letzten Größen spielen bei reinen Ionenkristallen eine ganz untergeordnete Rolle.

Da von den Strukturen der Alkalihydroxyde nur diejenige des Lithiumhydroxyds bekannt ist, so konnte nur dessen Gitterenergie mit größerer Genauigkeit nach obiger Formel berechnet werden. Nach TH. ERNST[2]) liegt ein tetragonales Schichtgitter vor, Raumgruppe D_{4h}^7 mit den Punktlagen Li 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; OH $0\frac{1}{2}u$, $\frac{1}{2}0{-}u$, also ein Gittertyp, der erheblich von den dichtesten Packungen in den Strukturen der Alkalichloride abweicht. Demnach stellen die in Tabelle 1 berechneten Gitterenergien (Spalte 1, 2, 3) obere Grenzwerte dar. Eine Ausnahme davon bilden die Werte der letzten Spalte, welche den aus der Gitterstruktur des Lithiumhydroxyds berechneten MADELUNGschen Faktor bereits enthalten[3]). Wegen Einzelheiten der

[1]) BORN, M. und MAYER, J. E., Z. Physik **75** (1932) 1. [2]) ERNST, TH., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 65. [3]) Die Berechnung erfolgte nach dem von E. MADELUNG (Z. Physik **19** (1918) 531) angegebenen Verfahren. Für die mathematische Hilfe dabei schulde ich Herrn Prof. H. KÖNIG (Clausthal) besonderen Dank.

Berechnung und wegen der Bedeutung der Größen muß auf die Originalarbeit von M. BORN und J. E. MAYER verwiesen werden. Im folgenden sind nur die der Rechnung zugrunde gelegten Größen angeführt.

Ionenradien: $r_{Li} = 0·78$; $r_{OH} = 1·45$ Å.
Geringster Abstand: $Li - OH$ 1·97 Å.
Grundkante des Elementarkörpers: 3·55 Å.
MADELUNGscher Faktor: $\alpha = 1·377$ (für $r = 1·97$),
$\alpha = 2·481$ (für $r = 3·55$).
$M = 8$; $M' = 10$; $c_1 = 2·00$; $c_2 = 0·75$.
$a = 1·273$; $\varrho = 0·345 \cdot 10^{-8}$; $\delta = 0·67$ Å.
Polarisierbarkeit: $\alpha_{Li} = 0·079 \cdot 10^{24}$; $\alpha_{OH} = 2·01 \cdot 10^{24}$.
Ionisationsenergie: $h\,\nu_{Li} = 119 \cdot 10^{12}$; $h\,\nu_{OH} = 5·2 \cdot 10^{12}$ erg.
$S_6' = 145·45$ (für $r = 3·55$); $S_6'' = 40·32$ (für $r = 3·55$). $\lambda_{max.} = 32·7\,\mu$.
Die Berechnung ergab:

$$U_{LiOH} = 15·90 + 0·49 - 2·06 - 0·19 = 14·14 \cdot 10^{12} \text{ erg/Molekül}$$
$$= 204·9 \text{ kcal/Mol.}$$

Demnach ist die Gitterenergie des Lithiumhydroxyds nahezu gleich der des Lithiumchlorids (199·2), obwohl das Hydroxylion in seinen Eigenschaften meistens näher dem Fluorion als dem Chlorion steht. Diese Erniedrigung der Gitterenergie ist vor allem bedingt durch den abweichenden Gittertyp, der sich durch einen niedrigen Wert des MADELUNGschen Faktors äußert (ähnlich wie Cuprit $\alpha = 1·371$), der erheblich unter den Werten für $NaCl$ und $CsCl$ (1·75 bzw. 1·76) liegt. Andererseits hat das Schichtengitter eine deutliche Erhöhung des VAN DER WAALSschen Potentials gegenüber den Alkalichloriden (0·49 gegen ~ 0·2) zur Folge.

Das Abstoßungspotential konnte nicht direkt aus der Kompressibilität errechnet werden, da diese für Lithiumhydroxyd nicht bekannt ist. In roher Weise kann es mit Hilfe des Abstoßungsexponenten[1]) geschätzt werden, der angibt, der wievielte Teil des elektrostatischen Potentials das Abstoßungspotential ausmacht (für Lithiumsalze ~ 6 bis 8). Andererseits geben M. BORN und J. E. MAYER[2]) ein Rechenverfahren an, um aus der bekannten Gitterstruktur und einer Konstanten ϱ, die sie aus 16 Alkalihalogeniden mitteln, das Abstoßungspotential zu berechnen. Da diese Formel

[1]) BORN, M. und BOLLNOW, O. F., Handbuch der Physik. Bd. XXXIV. S. 435. [2]) BORN, M. und MAYER, J. E., Z. Physik **75** (1932) 1.

benutzt wurde, so ist $B(r)$ der ungenaueste Wert der ganzen Rechnung, weil Ergebnisse an kubischen Gittern gewonnen, auf das tetragonale Gitter übertragen wurden. Es wurde den Tatsachen insofern Rechnung getragen, als für den Ionenabstand $LiOH$ nicht 1·97 Å, sondern ein Mittelwert zwischen 1·97 und 3·92, dem Abstand der übernächsten vier Hydroxylionen vom Li-Atom, in die Formel eingesetzt wurde, der dann den Wert von $2{\cdot}06 \cdot 10^{12}$ erg/Molekül ergibt. Mit dem Wert 1·97 erhält man $2{\cdot}86 \cdot 10^{12}$ erg/Molekül. Bei der Benutzung dieses Wertes würde man den Fehler begehen, daß man das Abstoßungspotential innerhalb einer Schichtebene, das durch diesen Wert wiedergegeben wird, für den ganzen Kristall annimmt, und dadurch sicher einen viel zu hohen Wert erhalten. Die damit errechnete Gitterenergie 193·2 kcal/Mol stellt demnach einen unteren Grenzwert dar. Den Fehler der Gesamtgitterenergie, der durch diese Ungenauigkeit verursacht ist, schätzen wir zu 2 bis 3%.

Bei der Bestimmung der Nullpunktsenergie der Schwingung wurde nur die Schwingung des Li-Ions gegen das Hydroxylion berücksichtigt, deren Größe sich nach einer von F. A. Lindemann[1]) angegebenen Formel ergab. Die innere Schwingung der Hydroxylgruppe ($O \leftarrow\rightarrow H$) konnte unberücksichtigt bleiben, da das Hydroxylion als Ganzes in das Gitter eingebaut wird und da beim Übergang vom freien Ion zum Ion des Gitters keine beachtliche Änderung der OH-Schwingung eintritt.

Berechnung der Elektronenaffinität.

Setzt man den erhaltenen Wert für die Gitterenergie des Lithiumhydroxyds in den Bornschen Kreisprozeß ein, so ergibt sich:

$$E_{OH} = Q_{LiOH} + S_{Li} + J_{Li} - Q_{OH} - U_{LiOH}$$
$$= 116{\cdot}8 + 33{\cdot}3\,^{2)} + 123{\cdot}7 + 5{\cdot}8 - 204{\cdot}9\,^{3)}$$
$$= 74{\cdot}7 \text{ kcal/Mol.}$$

Wie bereits erwähnt, hat F. J. Garrick[4]) einen Kreisprozeß zur Berechnung der Gitterenergien von Natrium und Kaliumhydroxyd angegeben, wobei er zur Berechnung der Dissoziationsenergie des Wassers $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ die Annahme macht, daß die Elektronenaffinität des Hydroxyls gleich der des Chlors sei. Dieser Kreisprozeß

[1]) Lindemann, F. A., Physik. Z. **11** (1910) 609. [2]) Beutler, H. und Levi, H., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 280. [3]) Die Zahlenwerte sind, wenn nicht anders angegeben, dem Landolt-Börnstein entnommen. [4]) Garrick, F. J., Philos. Mag. (7) **8** (1929) 102.

läßt sich nun umgekehrt zur Berechnung der Elektronenaffinität des Hydroxyls benutzen. Auf diesem zweiten Weg ergibt sich aus:

$$[LiOH] + (HCl) \xrightarrow[+ Q_{LiCl} + Q_{H_2O}]{- Q_{LiOH} - Q_{HCl}} [LiCl] + H_2O \xrightarrow{- V_{H_2O}} (H_2O)$$

$+ U_{LiOH}$

$+ D_{HCl} + J_H - E_{Cl}$

$- U_{LiCl}$

$- D_{H_2O} - J_H + E_{OH}$

$$Cl^- + Li^+ + H^+ + OH^-$$

$$E_{OH} = U_{LiCl} + V_{H_2O} + D_{H_2O} - D_{HCl} + E_{Cl} - U_{LiOH} - Q_{LiCl} - Q_{H_2O} + Q_{LiOH} + Q_{HCl}$$
$$= 199{\cdot}2 + 10{\cdot}5 + 115{\cdot}0 - 101{\cdot}4 + 86{\cdot}5 - 204{\cdot}9 - 97{\cdot}4 - 68{\cdot}4 + 116{\cdot}8 + 21{\cdot}9$$
$$= 77{\cdot}8 \text{ kcal/Mol.}$$

E = Elektronenaffinität, U = Gitterenergie, V = Verdampfungswärme, D = Dissoziationsenergie, Q = Bildungswärme.

In Anbetracht der Tatsache, daß sich die beiden Werte als Summe und Differenzen zahlreicher Einzelwerte ergeben, die manchmal nur mit geringer Genauigkeit bekannt sind, ist ihre Übereinstimmung als gut zu bezeichnen. Als Mittelwert ergibt sich 76·3 kcal/Mol.

Mit Hilfe dieses Wertes und eines der beiden Kreisprozesse lassen sich die Gitterenergien der übrigen Alkalihydroxyde errechnen und daraus dann über den anderen Kreisprozeß nochmals die Elektronenaffinität des Hydroxyls.

$$U_{MOH} = U_{MCl} + V_{H_2O} + D_{H_2O} - D_{HCl} - Q_{MCl} - Q_{H_2O} + Q_{MOH} + Q_{HCl}$$
$$E_{OH} = Q_{MCl} + S_M + J_M - Q_{OH} - U_{MOH}.$$

Tabelle 2.

	U_{MCl}	V_{H_2O}	D_{H_2O}	D_{HCl}	Q_{MCl}	Q_{H_2O}	Q_{MOH}	Q_{HCl}	U_{MOH}	S_M	Q_{OH}	J_M	E_{OH}
Na	183·1	10·5	351·5	326·8	98·3	68·4	102·7	21·9	176·2	25·1	−5·8	117·9	75·3
K	165·4	10·5	351·5	326·8	104·1	68·4	102·8	21·9	152·8	20·5	−5·8	99·5	75·8
Rb	160·7	10·5	351·5	326·8	104·8	68·4	102·0	21·9	146·6	16·9	−5·8	96·0	74·1
Cs	152·2	10·5	351·5	326·8	106·3	68·4	101·0	21·9	135·6	14·6	−5·8	89·5	75·3

Mittel: 75·1

Diese Werte stehen in bester Übereinstimmung mit dem aus Lithiumhydroxyd erhaltenen Wert, so daß sich einheitlich 76 kcal/Mol für die Elektronenaffinität des Hydroxyls ergibt. Es wäre aber sinnlos, aus diesen Einzelwerten den mittleren Fehler und die Genauigkeit des erhaltenen Wertes abzuleiten, denn in all diesen Werten ist der Fehler für die Gitterenergie des Lithiumhydroxyds voll enthalten. Eine Änderung dieser Größe bedingt eine gleich große Änderung sämtlicher Werte für die Elektronenaffinität, nur mit umgekehrtem Vorzeichen; das gleiche gilt — mit demselben Vorzeichen — für die Gitterenergien der Alkalihydroxyde.

Der erhaltene Wert stellt jedoch im Gegensatz zu den entsprechenden Werten bei den Halogenen nicht die reine Elektronenaffinität der Hydroxylgruppe dar, da er neben der Energie, die durch das Heranbringen des Elektrons frei wird, auch eine dadurch hervorgerufene Änderung der Nullpunktsenergie der Schwingungen der Gruppe enthält. Deshalb ist es notwendig, bei Atomgruppen eine entsprechende Korrektur anzubringen, die sich aus den Änderungen der charakteristischen Frequenzen beim Übergang des freien Radikals in das Ion errechnen läßt. Diese Änderung ist bei der Hydroxylgruppe sehr gering; aus bandenspektroskopischen Daten ergibt sich für OH $\omega_0 = 3652$ cm^{-1} [1]), während sich mit dem RAMAN-Effekt für das Ion OH^- $\omega = 3630$ cm^{-1} ergibt, wenn man den von P. KRISHNAMURTI [2]) an festem Natriumhydroxyd gemessenen Wert zugrunde legt. Diese geringe Frequenzdifferenz bedingt eine geringfügige Änderung der Nullpunktsenergie ($\sim$ 0·2 kcal), die vernachlässigt werden kann.

Die gefundene Elektronenaffinität der Hydroxylgruppe von 76 kcal/Mol liegt zwischen den Werten für Br (81·5) und Jod (74·2), also viel tiefer, als es die sonstige Ähnlichkeit von Hydroxyl und Chlor bzw. Fluor erwarten läßt. Es scheint sich die Abweichung vom Atom gerade in dieser fundamentalen Größe besonders stark auszuprägen. Dazu kommt wahrscheinlich, daß der Sauerstoff eine geringere Elektronenaffinität besitzt, wie seine erste Elektronenaffinität von $\sim$ 50 kcal [3]) vermuten läßt, die sich noch im stark halogenähnlichen Hydroxyl durch einen niedrigen Wert der Elek-

[1]) JOHNSTON, H. L., DAWSON, D. H. und WALKER, M. K., Physic. Rev. 43 (1933) 473. [2]) KRISHNAMURTI, P., Indian J. Physics 5 (1930) 663. [3]) MAYER, J. E. und MALTBIE, M. M., Z. Physik 75 (1932) 748.

tronenaffinität kundtut. In ähnlicher Weise fand C. D. WEST[1]) einen viel geringeren Wert für die Elektronenaffinität von SH^- (61 kcal), als die Ähnlichkeit mit Chlor bzw. Brom erwarten läßt.

Die Hydratationsenergie des Hydroxylions und des Protons.

Die Gitterenergien erlauben eine Berechnung der Hydratationswärme des Hydroxylions nach:

$$H_M + H_{OH} = U_{MOH} + L_{MOH}.$$

H = Hydratationsenergie, U = Gitterenergie, L = Lösungswärme.

Tabelle 3.

	U_{MOH}	L_{MOH}	H_M	H_{OH}
Li	204·9	5·8	123	88·1
Na	176·2	9·9	97	89·1
K	152·8	13·3	77	89·1
Rb	146·6	14·3	73	87·9
Cs	135·6	15·9	64	87·5
				88·3 kcal/Mol

Dieser Wert liegt zwischen den beiden Werten, die bisher für die Hydratationsenergie des Hydroxylions angegeben wurden, 92 kcal von F. J. GARRICK[2]) und 80 kcal nach Modellvorstellungen berechnet[3]). Er ist nur wenig höher als der Wert für Chlor (83 kcal), obwohl aus theoretischen Vorstellungen gefolgert werden muß, daß das Hydroxylion auf Grund seines kleineren Ionenradius (1·45 gegenüber *Cl* 1·81) eine größere Hydratationsenergie besitzt, näher bei Fluor (123 kcal; $r = 1·33$). Es darf jedoch auch hier, wie bei der Elektronenaffinität, nicht übersehen werden, daß die erhaltene Hydratationsenergie noch eine Änderung der Nullpunktsenergie der Schwingung einschließt. Da der Unterschied zwischen den Frequenzen des freien (3630 cm^{-1}) und hydratisiertem Ions (~ 3600 cm^{-1})[4]) auch nur sehr gering ist, so kann diese Energiedifferenz unberücksichtigt bleiben. Der niedrige Wert der Hydratationsenergie ist wahrscheinlich ebenfalls durch den zusammengesetzten Charakter des Hydroxylions bedingt, das eben in Gestalt und Verhalten kein einfaches Atomion ist. Gerade das Vorhandensein eines Dipols wird bei der Einwirkung

[1]) WEST, C. D., J. physic. Chem. **39** (1935) 493. [2]) F. J. GARRICK, Philos. Mag. (7) **8** (1929) 102. [3]) VAN ARKEL, A. E. und DE BOER, J. H., loc. cit. (S. 212). [4]) KRISHNAMURTI, P., Indian J. Physics **5** (1930) 663.

auf die Dipole des Wassers eine besonders ausschlaggebende Rolle spielen.

Die erhaltenen Werte für die Elektronenaffinität und Hydratationsenergie des Hydroxyls ermöglichen mit dem von J. Weiss[1]) benutzten Kreisprozeß eine Bestimmung der Hydratationsenergie des Wasserstoffes. Es ist:

$$\begin{aligned} H_H &= V_{H_2O} - e D_{H_2O} + D_{H_2O} + J_H - E_{OH} - H_{OH} \\ &= 10{\cdot}5 - 13{\cdot}7 + 115{\cdot}0 + 311{\cdot}9 - 75{\cdot}7 - 88{\cdot}3 \\ &= 259{\cdot}7 \text{ kcal/Mol.} \end{aligned}$$

Der sich ergebende Wert von 260 kcal/Mol für die Hydratationsenergie des Protons stimmt mit den auf anderen Wegen erhaltenen Werten (250 bis 262) vollständig überein, ein Zeichen, daß die erhaltenen Werte der Elektronenaffinität und Hydratationsenergie der Hydroxylgruppe sich gut den bisher erhaltenen Werten anschließen.

[1]) Weiss, J., Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 966.

Clausthal im Oktober 1936.

Der Zerfall von Jodwasserstoff und die Bildung von Bromwasserstoff unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen[1]).

Von

Paul Günther und **Hans Leichter.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 10. 36.)

Die schon von Götzky und Günther bei der Bestimmung der Röntgenempfindlichkeit des Chlorknallgases ausgesprochene Vermutung, daß die Röntgenreaktionen in Gasen praktisch ausschließlich durch die von der Strahlung erzeugten Ionen angeregt werden, wurde im Falle der Jodwasserstoffzersetzung bestätigt, wobei die den Chlorknallgasversuchen anhaftenden Unsicherheiten über die Kettenlängen fortfielen. Da das Anregungsvermögen von Ionen in gasförmigen Systemen häufig aus α-Strahlenversuchen bekannt ist, läßt sich also die Röntgenempfindlichkeit solcher Systeme hieraus und aus den Ionisierungsarbeiten beim Ionisieren mit Röntgenstrahlen im voraus berechnen. Bei der Bestrahlung von Bromdampf und Wasserstoff mit Röntgenstrahlen entsteht Bromwasserstoff in einer Menge, die einer solchen Vorausberechnung entspricht. Die letztgenannte Reaktion stellt unter den angewandten Bedingungen einen Fall dar, bei dem eine qualitativ gleiche Reaktion nicht auch durch kurzwelliges Licht ausgelöst werden kann, was sonst meistens bei Röntgenreaktionen der Fall ist.

Die Primärreaktion in der photographischen Schicht (der Bromsilberzerfall) ist die bei weitem unempfindlichste der bisher näher untersuchten Röntgenreaktionen.

Im einzelnen ergab sich:

1. Um durch Röntgenstrahlen 1 Mol gasförmigen Jodwasserstoff zu zersetzen, müssen 93 kcal ($\pm 10\%$) Sekundärelektronenenergie erzeugt werden. Die Röntgenempfindlichkeit ist unabhängig vom Druck, wie es nach Vandamme auch die α-Strahlenempfindlichkeit ist.

2. Bei der Bestrahlung von Bromdampf und Wasserstoff mit Röntgenstrahlen wird Bromwasserstoff gebildet. Die Röntgenempfindlichkeit ist viel geringer als die bei der Zersetzung des JH beobachtete und vom Druck des Bromdampfes abhängig, wie es nach Lind und Livingstone auch die α-Strahlenempfindlichkeit ist.

Fast alle näher untersuchten Röntgenreaktionen sind Kettenreaktionen, weil bei diesen die chemische Ausbeute im Verhältnis zu den stets geringen absorbierten Energiemengen groß ist. Zu Schlüssen über den Elementarakt bei der Anregung durch Röntgenstrahlen ist dann die Kenntnis der Kettenlänge erforderlich, die oft nicht mit

[1]) Dissertation der Friedrich Wilhelms-Universität in Berlin, eingereicht am 2. Juli 1936 bei der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der wünschenswerten Genauigkeit zu ermitteln ist. Zum Studium des Anregungsmechanismus erschien daher die Untersuchung einer sicher kettenlosen und in ihrem gesamten kinetischen Verhalten gut bekannte Reaktion zweckmäßig. Beim Zerfall des Jodwasserstoffes besteht noch ein besonderer Vorteil darin, daß die geringen Umsätze hier leicht zu bestimmen sind. Auch liegen beim Jodwasserstoff die in Verbindung mit der Röntgenempfindlichkeit interessierenden Feststellungen auf anderen Gebieten vor.

Durch neuere Arbeiten[1]) ist ein Zusammenhang zwischen der Röntgenempfindlichkeit eines chemischen Systems und seiner Empfindlichkeit gegen α-Strahlen hergestellt. Die α-Strahlenempfindlichkeit von Jodwasserstoff ist nun durch eine Arbeit von VANDAMME[2]) bekannt, und so konnte ein Vergleich mit der Röntgenempfindlichkeit aufschlußreich werden. Der bisher einzige einem solchen Vergleich zugängliche Fall der Chlorwasserstoffbildung ist mit der Unsicherheit von Kettenlängenbestimmungen behaftet.

Am nächsten vergleichbar mit der Röntgenzersetzung des Jodwasserstoffes ist die Zersetzung des Bromsilbers in der photographischen Schicht, die unter den quantitativ untersuchten Röntgenreaktionen[3]) bisher die einzige endotherme ist. Aber da es sich hier um ein heterogenes System und um eine nicht ganz einfache Reaktion handelt, blieb die Ausdeutung der Versuchsergebnisse von EGGERT und NODDACK[4]) und von GÜNTHER und TITTEL[5]) sehr unvollständig. Bei dem praktischen Interesse an der photographischen Reaktion schien die Untersuchung eines angenäherten Modellfalles von größtmöglicher Einfachheit zweckmäßig.

Schließlich sind noch einige Versuche über die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen gemacht worden. Es steht jetzt fest, daß die Anregung einer chemischen Reaktion durch Röntgenstrahlen ganz anders zustande kommt, als die Anregung durch Licht. Aber der Fall, daß unter dem Einfluß der verschiedenen Strahlungsarten ein System sich

[1]) GÖTZKY, S. und GÜNTHER, P., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 373. LIND, S. C. und LIVINGSTONE, R., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 593. GÜNTHER, P. und COHN, G., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 8. GÜNTHER, P. und HOLM, K., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 407. [2]) VANDAMME, J., Bull. Soc. chim. Belgique **41** (1932) 597. [3]) Vgl. die Übersicht von GÜNTHER, P., Ergebnisse der technischen Röntgenkunde. Bd. IV. Leipzig 1934. S. 100. [4]) EGGERT, J. und NODDACK, W., Z. Physik **43** (1927) 222; **44** (1927) 155; **51** (1928) 796. [5]) GÜNTHER, P. und TITTEL, H., Z. Elektrochem. **39** (1933) 646.

auch qualitativ anders verhält, liegt unter den genauer untersuchten Beispielen bisher wohl nur bei der Abspaltung von Wasserstoff aus Wasserstoffsuperoxyd durch Röntgenstrahlen vor, die von RISSE[1]) aufgefunden worden ist. Bromdampf und Wasserstoff reagieren bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Licht bei Zimmertemperatur nicht miteinander. Es wurde gefunden, daß die Reaktion durch Röntgenstrahlen angeregt wird, wenn auch mit schlechter Ausbeute.

I. Zersetzung von Jodwasserstoff.

a) Bestrahlungsanordnung.

Der geringen Röntgenempfindlichkeit wegen mußte die absorbierte Strahlungsenergie möglichst groß gemacht werden. Die Verwendung einer ziemlich weichen Strahlung (etwa 0·77 Å), großer Schichttiefe des Präparates (15 cm) und möglichst nahes Heranrücken des Belichtungsgefäßes an den Brennfleck der Röhre waren daher geboten. Belichtungszeiten von 30 bis 42 Stunden waren schließlich ausreichend.

Röntgenröhre: HADDING-Röhre (0·01 mm *Al*-Fenster) mit Molybdänantikathode, 40 kV, etwa 13 mA (Stabilivolt). Filter: Zirkondioxyd + 0·1 mm *Al* (auf Gleichmäßigkeit photographisch geprüft). Intensitätsmessung durch WULF-Jonometer (mit GLOCKERscher Fingerhutkamera), das durch die PTR eigens für die Strahlung hinter dem Filter geeicht war. Für die Bestimmung der effektiven Wellenlänge durch Absorption in Aluminium wurde das Glasfenster des weiter unten beschriebenen Reaktionsgefäßes dem Röntgenfilter zugefügt. Für 0·1 (0·2, 0·3, 0·4, 0·5) mm *Al* war $\mu/\varrho = 6{\cdot}82$ (6·75, 6·80, 6·77, 6·75), also 6·78 im Mittel. Durch Interpolation der von BACKHURST[2]) gemessenen Werte 6·47 (0·759 A) und 7·50 (0·793 A) nach der Formel von WALTER[3]) ergibt sich λ zu 0·77 A. Derselbe Wert folgt aus der im Handbuch der Physik[4]) als von MARTIN und LANG herrührend bezeichneten Formel.

Entscheidend wichtig für die Berechnung der Bestrahlungsversuche ist die Kenntnis des Absorptionskoeffizienten der Luft für die angewandte Strahlung (bei der Ermittelung des Wertes der *r*-Einheiten in Erg). Eine Messung in der Nähe von 0·77 A liegt nicht vor, doch schließen sich die Messungen von SCHOCKEN[5]) und von STOCKMEYER[6]) bei kleineren bzw. größeren Wellenlängen in der graphischen Darstellung gut einander an. Aus ihr ergibt sich (übereinstimmend mit der Extrapolationsformel von STOCKMEYER) für 0·77 Å μ/ϱ zu 1·19 und demnach aus der

---

[1]) RISSE, O., Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 133. [2]) BACKHURST, Philos. Mag. **7** (1929) 353. [3]) WALTER, Fortschr. Röntgenstr. **35** (1927) 929, 1308. Zitiert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Erg.-Bd. II, S. 580. [4]) Handbuch der Physik, Bd. XXIII (2). Berlin, Springer. S. 11. [5]) SCHOCKEN, K., Z. Physik **58** (1929) 39. [6]) STOCKMEYER, W., Ann. Physik **12** (1932) 71.

Ionisierungsarbeit in Luft von 32·2 eV eine r-Einheit zu 75 Erg. Der COMPTONsche Rückstoßkoeffizient konnte bei der verhältnismäßig langwelligen Strahlung vernachlässigt werden.

Das Absorptionsvermögen des Jodwasserstoffs für die verwendete Strahlung wurde in einem Gefäß mit praktisch nicht absorbierenden Glimmerfenstern bestimmt. μ/ϱ ergab sich zu 51·1 in Übereinstimmung mit der Extrapolation einer älteren Messung von WINGÅRDH[1]), der für Jod bei 0·708 Å 39·76 fand. Die Streuung konnte neben der starken Absorption vernachlässigt werden, zumal die gestreute Strahlung auch noch weitgehend absorbiert werden mußte.

Das Bestrahlungsgefäß hatte die in Fig. 1 gezeichnete Gestalt (160 cm³ Inhalt)[2]).

Das Glasfenster an seinem verjüngten Ende war zwar dünner als die übrige Wandung, aber es konnte nicht so dünn sein, daß seine Absorption geringfügig blieb, weil das Gefäß evakuiert werden mußte. Es absorbierte auch nicht ganz gleichmäßig, so daß es das Strahlungsfeld unregelmäßig machte. Weil diese Unregelmäßigkeit nur empirisch festzustellen war, konnte die Ermittelung der vom Jodwasserstoff absorbierten Energie nicht durch rechnerische Integration erfolgen. Das Glasfenster wurde so nahe an die Röhre gerückt, daß es das daran befestigte Strahlungsfilter berührte. Der Abstand vom Brennfleck, dessen Lage bei den sehr langen Betriebszeiten wohl nicht ganz gleich blieb, betrug dann etwa 5 bis 7 mm. Für die Auswertung der absorbierten Energie waren diese Schwankungen bedeutungslos.

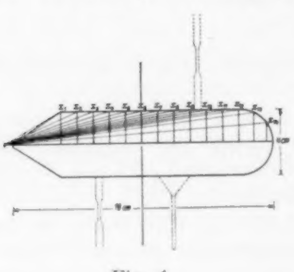


Fig. 1.

Bei der Berechnung wurde zunächst von der unregelmäßigen Absorption des Fensters abgesehen. Es wurde vorläufig angenommen, daß die Strahlung nach allen in Betracht kommenden Richtungen ebenso intensiv war wie in der Richtung des zentralen Strahles, wo sie hinter dem Fenster nach der ionometrischen Messung in 7·0 cm Abstand 1·05 r je sec und cm² betrug[3]). Der ganze von der Ab-

[1]) WINGÅRDH, K. A., Z. Physik 8 (1922) 363. [2]) Die punktiert gezeichneten Ansätze dienten zur Füllung. Sie lagen nicht in einer Ebene. [3]) Diese Messung war ausgeführt worden, als der trichterförmige Vorderansatz des Gefäßes noch nicht mit dem hinteren Teil verbunden war.

strahlung erfüllte Raum wurde nun in der Weise in einzelne Raumwinkel eingeteilt, wie sie sich ergibt, wenn man die ebenen Winkel zwischen dem zentralen Strahl und den in der Fig. 1 eingezeichneten Strahlen um den ersteren als Achse dreht. Tabelle 1 enthält in der

Tabelle 1.

Winkel	r-Einheiten je Sek.	Differenz r/sec	Faktor	Differenz korrigiert r/sec	Länge der Mittellinien cm
(x_6) 13° 14′	8·59	1·65	0·14	0·231	9·2
(x_7) 11° 53′	6·94	1·23	0·28	0·343	10·2
(x_8) 10° 47′	5·71	0·93	0·59	0·547	11·2
(x_9) 9° 52′	4·78	0·74	0·79	0·586	12·1
(x_{10}) 9° 5′	4·04	0·55	0·78	0·436	13·2
(x_{11}) 8° 25′	3·49	0·40	0·87	0·346	14·1
(x_{12}) 7° 56′	3·09	0·24	0·91	0·219	14·6
(x_{13}) 7° 21′	2·85	2·17	0·96	2·085	15·1
(x_{14}) 3° 41′	0·680	0·680	1·00	0·680	15·5
(x_{15}) 0° 0′					

ersten Spalte diese ebenen Winkel und in Spalte 2 die Abstrahlungen in die von ihnen abgeleiteten Raumwinkel unter der Annahme gleicher Strahlungsintensität nach allen Richtungen. Diese Werte

$$4\,\pi J_0 \sin^2 \varphi/2$$

(wobei J_0 die schon angegebene Abstrahlung in Richtung des zentralen Strahles ist), sind aber erst von dem zu der Strecke x_6 gehörigen Winkel an verzeichnet, weil in die darüber hinausgreifenden Teile der noch größeren Raumwinkel nur so geringe Energiemengen gelangten, daß sie gegenüber der mehr zentral gerichteten Strahlung vernachlässigt werden konnten. Diese Feststellung war durch die Belichtung eines photographischen Filmes gewonnen worden, der nach Fortnahme des gesamten zylindrischen Teiles der Gefäßwandung in 8 cm Abstand hinter dem Fenster bestrahlt worden war. Die Abschwächung der in die größeren Raumwinkel gerichteten Strahlung kam daher, daß sie neben dem Fenster her durch den dickwandigen kegelförmigen Teil des Gefäßes hätte eintreten müssen und auf ihren langen Laufstrecken im Glase infolge ihres schrägen Einfalles absorbiert wurde. Weiter wurden nun die Differenzen je zweier ineinanderstehender Raumwinkel gebildet. Die Abstrahlungen in diese Zwischengebiete sind in der dritten Spalte von Tabelle 1 zusammengestellt (es sind die Differenzen der Zahlen in Spalte 2).

Nun mußte eine Korrektur dafür eingeführt werden, daß das gläserne Röntgenfenster nicht ganz gleichmäßig dick war und obendrein wegen seiner Krümmung an den Rändern von dem divergenten Strahlengang in verschieden langen Laufstrecken durchsetzt wurde. Zu diesem Zweck wurde die schon erwähnte photographische Aufnahme nach Absprengung des ganzen zylindrischen Gefäßteiles gemacht, bei der sich das ebene Filmblatt an der Stelle der in Fig. 1 bei x_6 gezeichneten Geraden befand. Die Aufnahme zeigte in der Mitte ein Gebiet gleichmäßiger Schwärzung, die nach den Rändern zu abfiel. Im Mittelpunkt der Schwärzung, dort wo der zentrale Strahl aufgetroffen war, wurde ein Achsenkreuz errichtet und längs dieser Achsen in ganz geringem Abstande davon eine Mikrophotometrierung durchgeführt (durch die PTR). Die der Schwärzung in der Mitte entsprechende Intensität des zentralen Strahlenbündels war aus der ionometrischen Messung bekannt (im folgenden gleich 1 gesetzt). Nun verteilte sich allerdings der Schwärzungsabfall nicht kreissymmetrisch um den Mittelpunkt herum, sondern die Linien gleicher Schwärzung bildeten ungefähr Ellipsen, in die das Achsenkreuz als große und kleine Achse hineingelegt war. Die Photometerkurven in Richtung der beiden Achsen stimmten also nicht miteinander überein.

Es wurde nun ein graphisches Ausgleichsverfahren angewandt, das darauf hinauslief, die Kreissymmetrie herzustellen, die wegen der Rechnung mit den Raumwinkeln erforderlich war.

Die Kurven, die aus der Photometrierung längs der beiden Achsen erhalten worden waren, wurden so übereinandergelegt, daß ihre Krümmung nach derselben Seite lag, und sie sich in dem Punkte berührten, der der Schwärzung an der Stelle des Schnittpunktes der beiden Achsen entsprach. Mitten zwischen den beiden Kurvenzügen hindurch wurde nun im gleichen Abstande von beiden ein dritter konstruiert, der sich einigermaßen symmetrisch um die Mittellinie verteilte. Da die durch Logarithmierung zu erhaltenden photographischen Schwärzungen in dem Gebiet lagen, in dem sie der aufgestrahlten Intensität proportional sind, konnte nunmehr der Intensitätsabfall an den Rändern des photographischen Fleckes, also nach den seitlichen Gebieten des Bestrahlungsgefäßes hin, durch Ausmessung der Ordinaten quantitativ ermittelt werden. Weil auch die ausgeglichene Kurve noch nicht ganz symmetrisch verlief, wurden die jeweils zu verwendenden Ordinaten auf beiden Seiten ausgemessen und dann gemittelt. Ihr Verhältnis zur Höhe der Scheitelordinate der Kurve gibt dann an, wieviel schwächer die Einstrahlung in die verschiedenen Raumwinkel ist als in der Richtung des zentralen Strahles. Die so erhaltenen Faktoren sind in der vierten Spalte von Tabelle 1 zusammengestellt.

Auf diese Weise konnten die Korrekturen an der Energieverteilung auf die einzelnen Raumwinkeldifferenzen angebracht werden,

die in Spalte 3 zunächst unter der Annahme gleicher Schwärzungsintensität nach allen Richtungen berechnet war. In der fünften Spalte der Tabelle 1 sind nun die wirklichen Einstrahlungen in die Raumwinkeldifferenzen zusammengestellt, wie sie durch Multiplikation der Zahlen in der dritten Spalte mit den Faktoren in der vierten Spalte erhalten sind.

Jetzt mußte die Absorption der Strahlung in den verschiedenen Richtungen ermittelt werden. Wegen ihrer Divergenz ist ihre Laufstrecke im Jodwasserstoff nach den verschiedenen Richtungen verschieden. Ihre Länge wurde einfach durch graphisches Ausmessen der Halbierungslinien der Winkel in Fig. 1 ermittelt. In der letzten Spalte von Tabelle 1 sind die Längen dieser Halbierungslinien verzeichnet. Aus dem Absorptionskoeffizienten des Jodwasserstoffes und diesen Wegstrecken als Schichtdicken konnte dann die in den einzelnen Raumgebieten absorbierte Energie ermittelt werden. Aus der Addition dieser Einzelwerte ergab sich die insgesamt absorbierte Röntgenenergie.

Da die Gestalt des Reaktionsgefäßes und seine Stellung zur Röhre niemals verändert wurde, konnte diese Zerlegung des Absorptionsraumes für alle Versuche beibehalten werden, und auch die Länge der Laufstrecken in den einzelnen Gebieten änderte sich nicht. Nur der Absorptionskoeffizient μ war von Versuch zu Versuch je nach dem Druck des Gases verschieden. Die Absorptionsverhältnisse bei den vier Versuchen mit Jodwasserstoff sind in Tabelle 2 im einzelnen zusammengestellt. Die zweite Spalte enthält die Einstrahlung in die einzelnen Raumgebiete in r-Einheiten je Sekunde, unter Berücksichtigung der Unregelmäßigkeiten der Strahlung nach verschiedenen Richtungen. Spalte 3 enthält die Absorption in den einzelnen Raumgebieten in Prozent, die von Versuch zu Versuch neu berechnet werden mußte. Die folgenden Spalten zeigen die Einzelheiten der Rechnung bis zur Bildung des Gesamtbetrages der absorbierten Energie.

Die Röntgenempfindlichkeit des Jodwasserstoffes ist zweifellos eine Naturkonstante, da hier keine Kettenreaktion vorliegt, durch die die Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der besonderen Reinheit des Präparates gebracht wird. So ist hier eine Abschätzung der Genauigkeit des Endergebnisses wichtig.

Die auseinandergesetzte Rechnungsweise begründet einen systematischen Fehler vor allem an der Stelle, wo die Unregelmäßigkeiten des Strahlungsfeldes durch ein Übereinanderlegen der Schwärzungskurven und die Konstruktion der

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Differenz korrigiert (Einstrahlung in r/sec)	Absorption in Prozent	r-Einheiten absorbiert je Sekunde	Belichtungs-dauer in Stunden	r-Einheiten absorbiert bei der Belichtung
1	0·231	53·1	0·122	42	18550
$\mu = 0·0817$	0·343	56·7	0·194	42	29420
	0·547	59·9	0·328	42	49600
	0·586	63·1	0·370	42	55980
	0·436	66·0	0·287	42	43530
	0·346	67·7	0·234	42	35410
	0·219	69·8	0·153	42	23140
	2·085	71·1	1·482	42	224180
	0·680	72·0	0·489	42	74020
					553830
2	0·231	70·6	0·163	30	17610
$\mu = 0·132$	0·343	74·2	0·254	30	27490
	0·547	77·3	0·423	30	45720
	0·586	80·0	0·469	30	50690
	0·436	82·6	0·360	30	38910
	0·346	83·9	0·290	30	31350
	0·219	85·7	0·188	30	20300
	2·085	86·6	1·805	30	195030
	0·680	87·2	0·593	30	64040
					491140
3	0·231	63·0	0·145	30	15710
$\mu = 0·123$	0·343	71·6	0·245	30	26530
	0·547	74·7	0·409	30	44190
	0·586	77·7	0·455	30	49230
	0·436	80·3	0·350	30	37830
	0·346	81·7	0·282	30	30530
	0·219	83·6	0·183	30	19800
	2·085	84·6	1·764	30	190530
	0·680	85·3	0·580	30	62640
					476990
4	0·315	66·46	0·209	30	22600
$\mu = 0·118$	0·468	70·08	0·328	30	35470
	0·742	72·70	0·539	30	58260
	0·800	76·24	0·610	30	65880
	0·594	78·93	0·469	30	50700
	0·467	80·39	0·375	30	40550
	0·292	82·11	0·240	30	25940
	2·786	83·34	2·322	30	250840
	0·928	84·05	0·780	30	84240
					634480

dritten Kurve vereinfacht werden. Dieser Fehler dürfte aber das Endresultat nicht erheblich fälschen. Die Einteilung des Absorptionsraumes in einzelne Gebiete ist nämlich so durchgeführt, daß sich am Ende die Gesamtabsorption aus Summanden zusammensetzt, die alle annähernd gleich groß sind mit Ausnahme eines alle anderen weit übertreffenden Wertes (des jeweils vorletzten in Tabelle 2). Dieser

aber betrifft das annähernd zentral verlaufende Strahlenbündel, dessen Intensität durch die unmittelbare ionometrische Messung mit einer nur geringen Korrektur gegeben ist, und dessen Absorption infolge der langen Laufstrecke auch sehr sicher zu ermitteln ist. Mögen nun auch die Annahmen über den Energiestrom an den Gefäßwänden auf wenig sicheren Grundlagen beruhen, so ist doch die Berechnung bezüglich des zentralen Strahlenkegels von erheblichen Unsicherheiten frei. Daß die Einsetzung der Winkelhalbierenden als Laufstrecken (mangels einer Integration) keinen nennenswerten Fehler mit sich bringt, ersieht man unmittelbar aus den Absorptionsprozenten in Tabelle 2, die über den ganzen Raumwinkelbereich hinweg sich weniger als wie 2 zu 3 verändern.

Dieser systematische Fehler und auch die sonst noch vorhandenen werden aber zusammen kaum größer sein als die zufälligen Fehler, die durch die Inkonstanz der HADDING-Röhre bei 40stündigem ununterbrochenem Betrieb und durch die Analysenfehler bei der Bestimmung sehr kleiner Jodmengen neben viel Jodwasserstoff hineinkommen. Bei der Umrechnung von r-Einheiten in kcal geht die Unsicherheit über den Absorptionskoeffizienten der Luft umgekehrt proportional in das Endresultat ein. Dem Mittelwert aus allen gleichwertigen Versuchen dürfte schätzungsweise eine Genauigkeit auf $\pm 10\%$ zukommen.

b) Darstellung des Jodwasserstoffs und Analyse.

Jodwasserstoff wurde dargestellt durch Eintragen von Jodkalium in sirupöse Phosphorsäure, die durch Auflösen von Phosphorpentoxyd in 84%iger Phosphorsäure erhalten worden war. Die Entwicklung wurde in einer auf Hochvakuum ausgepumpten Apparatur vorgenommen. Das Einbringen des feingepulverten Jodkaliums erfolgte durch Drehen eines geschlossenen Rohransatzes in einem mit Phosphorsäure geschmierten Schliff. Das entwickelte Gas wurde in einer Falle mit flüssiger Luft kondensiert. Wenn eine erfahrungsgemäß für einen Versuch ausreichende Menge angesammelt war, wurde der Entwicklungskolben abgeschmolzen. Das braungefärbte erste Kondensat von Jodwasserstoff wurde abgepumpt und dann auf die Temperatur der festen Kohlensäure gebracht und in eine andere mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert. Nach nochmaligem Abpumpen wurde nochmals von -80° auf -180° destilliert und das Destillat zum einen Teil in das Bestrahlungsgefäß geleitet, in dessen gekühlten Kapillaransatz (vgl. Fig. 1) es wieder verfestigt werden konnte. Zum anderen Teil wurde es in ein ähnlich großes Gefäß destilliert, das für die Kontrolle der stets vorhandenen spontanen Jodabscheidung aus dem Gase gebraucht wurde. Bei allen Destillationen wurde eine erhebliche Menge Jodwasserstoff im Rückstand belassen. Aus der Menge des im Kapillaransatz des Bestrahlungsgefäßes angesammelten Kristallschnees konnte ganz ungefähr der Druck abgeschätzt werden, der sich nach dem Verdampfen einstellen mußte. Genau konnte der Druck erst nach der Bestrahlung durch Titration bestimmt werden. Nach nochmaligem kurzem Abpumpen wurde das Bestrahlungsgefäß von der letzten Falle und auch von der Pumpe abgeschmolzen, und ebenso

wurde mit dem Kontrollgefäß verfahren. Darstellung und Reinigung des Jodwasserstoffes wurden stets bei schwachem künstlichem Licht vorgenommen. Die beiden gefüllten Gefäße, die nach dem letzten Abschmelzen nunmehr frei beweglich waren, wurden sofort völlig gegen Licht geschützt. Das Bestrahlungsgefäß stand während der Bestrahlung in einem schwarzen Pappkarton, der nur an der Stelle des Glasfensterns eine Öffnung hatte, um die Justierung vor der Röhre zu ermöglichen.

Nach der Bestrahlung wurde der Gefäßinhalt in etwa 100 cm³ 0·1 norm. Kaliumjodidlösung aufgelöst und nach der Jodid-Jodat-Methode auf Jodwasserstoff und Jod analysiert. Vor der Bestrahlung waren niemals auch nur Spuren von Jod nachzuweisen. Aus der Bestimmung des Jodwasserstoffs wurde nachträglich der Druck während der Bestrahlung berechnet. Die durch die Bestrahlung entwickelte Jodmenge war immer größer, als der Sättigungsmenge in dem Gefäß bei Zimmertemperatur entsprach, so daß an den Gefäßwänden vereinzelt kleine Jodkristalle zu sehen waren.

Um beim Einlassen der Jodkaliumlösung in das Bestrahlungsgefäß Verluste sicher zu vermeiden, wurde zur Erzielung eines starken Unterdruckes zunächst der Kapillaransatz tief gekühlt, dann mit einer Mikroflamme die Abschmelzstelle an einer anderen Kapillare an der äußersten Spitze etwas erwärmt und schnell in die Jodkaliumlösung getaucht, wobei sie absprang. Wenn nach dem Fortnehmen der Kühlung das Gefäß vollgesogen war, wurde durch das Abbrechen einer zweiten Kapillarspitze die Möglichkeit zum Durchspülen geschaffen. Hierbei und beim Titrieren des Jods mit 0·01 norm. Thiosulfatlösung stand die Flüssigkeit unter einer Stickstoffatmosphäre. Durch Zugabe von Kaliumjodatlösung und nochmalige Thiosulfattitration wurde dann die Jodwasserstoffmenge ermittelt, die praktisch gleich der angewandten war. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen und die daraus berechneten Drucke sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	*HJ* angew. in Millimol	Druck in Millimetern *Hg* bei 20°	Dichte	*J* gef. in mgAtom (bestrahlt)	Belichtungsdauer in Std.	*J* Dunkeleffekt in mgAtom	*J* Röntgeneffekt in mgAtom
1	2·00	228	0·00160	$1·24 \cdot 10^{-2}$	42	$0·22 \cdot 10^{-2}$	$1·02 \cdot 10^{-2}$
2	3·24	370	0·00259	$1·17 \cdot 10^{-2}$	30	$0·26 \cdot 10^{-2}$	$0·91 \cdot 10^{-2}$
3	3·01	344	0·00241	$1·52 \cdot 10^{-2}$	30	$0·52 \cdot 10^{-2}$	$1·00 \cdot 10^{-2}$
4	2·89	330	0·00231	$2·02 \cdot 10^{-2}$	30	$0·62 \cdot 10^{-2}$	$1·40 \cdot 10^{-2}$

Jodwasserstoff scheidet bei längerem Stehen auch im Dunkeln stets spurenweise von selbst Jod ab. Das beruht auf einer Reaktion mit den letzten Spuren von Sauerstoff, die an den Glaswänden adsorbiert sind und auch durch die wiederholten Destillationsprozesse zur

Reinigung des Jodwasserstoffes nicht entfernt werden. Diese Dunkelreaktion wurde in dem schon genannten Vergleichsgefäß verfolgt, dessen Inhalt nach dem Abstellen der Röhre ebenso analysiert wurde wie die Füllung des Bestrahlungsgefäßes. Der Dunkelumsatz wurde auf die Größe des Bestrahlungsgefäßes reduziert und von der Jodmenge in dem Bestrahlungsgefäß abgezogen. Der dann verbleibende, wirklich durch Röntgenbestrahlung verursachte chemische Effekt ist zwei- bis fünfmal so groß wie der Dunkeleffekt (Tabelle 3, letzte Spalte). Es ist nicht möglich, daß die mit Röntgenstrahlen angeregte Reaktion auch nur eine solche Oxydationsreaktion gewesen ist, sondern zweifellos war sie eine wirkliche Zersetzung des Jodwasserstoffes. Abgesehen davon, daß anderenfalls die erforderlichen Sauerstoffmengen auch an den Glaswänden schwerlich vorhanden gewesen sein können, hat die Röntgenstrahlung, die stark im Raume absorbiert worden ist, auch sicher eine Raumreaktion angeregt, und das Jodwasserstoffgas war nach der gründlichen Reinigung sicher praktisch ganz sauerstofffrei. Der Fehler in dem durch Subtraktion der Dunkelreaktion erhaltenen Röntgeneffekt ist auf etwa ±5% zu veranschlagen. Wenn auch bei der Analyse durch Arbeiten im Stickstoffstrom die Nachbildung von Jod aus der großen Jodwasserstoffmenge nach Möglichkeit vermieden wurde, so kann doch in dem durch Differenzbildung ermittelten Röntgeneffekt ein Fehler von dieser Größenordnung entstanden sein.

c) Ergebnisse.

Tabelle 4. ($t = 20°$.)

Vers. Nr.	Druck in Millimetern *Hg* bei 20° C	*HJ* zersetzt in Millimol	*r*-Einheiten absorbiert	cal absorbiert	kcal je Mol *HJ* zersetzt
1	228	$1{\cdot}02 \cdot 10^{-2}$	553830	0·992	97·2
2	370	$0{\cdot}91 \cdot 10^{-2}$	491140	0·880	96·7
3	344	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	476990	0·854	85·4
4	330	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$	634480	1·136	81·1

Die Röntgenmessungen und die Analysendaten sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Aus der Mittelung der ersten drei Versuche ergibt sich, daß durch Röntgenstrahlung Sekundärelektronenenergie im Betrage von 93·1 kcal ausgelöst werden muß, um 1 Mol gasförmigen Jodwasserstoff zu zersetzen. Die Fehlergrenze ist für den Mittelwert auf etwa ±10% zu veranschlagen.

Der Versuch 4 ist zur Mittelwertsbildung nicht mit herangezogen worden, weil er mit einer weniger homogenen Strahlung gemacht worden ist. Dafür war wegen der erstrebten größeren Strahlungsintensität der Titrationseffekt bedeutend größer (vgl. Tabelle 3). Die HADDING-Röhre wäre bei höherer Belastung nicht mehr genügend konstant geblieben. Deshalb wurde das Zirkonfilter aus dem Strahlengang fortgenommen, wodurch sich die Intensität um etwa 40% erhöhte. Die Strahlung war darum doch nicht ganz undefiniert, weil das verhältnismäßig dicke Glasfenster des Bestrahlungsgefäßes die weichen Komponenten herausfilterte und die Grenzwellenlänge infolge der niedrig gehaltenen Betriebsspannung nicht hart war. Eine μ/ϱ-Bestimmung für Jodwasserstoff mit dieser ungefilterten Strahlung ergab 52·8 gegenüber 51·1 mit der gefilterten. Das Versuchsergebnis zeigt, daß sich die Einflüsse der ungenaueren Energiemessung und der genaueren Umsatzbestimmung etwa herausgehoben haben.

d) Erörterung.

Der Druck des Jodwasserstoffes ist von Versuch 1 zu 2 im Verhältnis 1 : 1·6 verändert worden, ohne daß ein Einfluß auf die Röntgenempfindlichkeit erkennbar ist. Hier besteht Übereinstimmung mit der Druckunabhängigkeit der α-Strahlenempfindlichkeit, die VANDAMME[1]) nachgewiesen hat.

Weiterhin ist die Ionenausbeute zu vergleichen, die nach dem gleichen Autor im Falle der α-Strahlenanregung 8·2 Moleküle JH je Ionenpaar beträgt. Hierzu mußte die Ionisierungsarbeit des Jodwasserstoffes bei der Ionisierung durch Röntgenstrahlen ermittelt werden. Sie wurde relativ gegen Chlor bestimmt, indem die schon von GÖTZKY[2]) und GÜNTHER benutzte Kammer abwechselnd mit Jodwasserstoff und mit Chlor gefüllt wurde. Aus dem Verhältnis der hierbei absorbierten Energiebeträge und aus dem Verhältnis der Sättigungsströme bei beiden Füllungen wurde die Ionisierungsarbeit im Jodwasserstoff zu 25·1 eV bestimmt. Obgleich diese Messung durchaus nicht genau war, ist die erhaltene Zahl zweifellos nicht erheblich falsch, denn aus Versuchen von GÄRTNER[3]) errechnet sich die Ionisierungsarbeit in Jodmethyl zu 26·5 eV und in Joddampf zu 25·5 eV.

In kcal umgerechnet beträgt die Ionisierungsarbeit 580 kcal und die Ionenausbeute (M/N) bei der Anregung mit Röntgenstrahlen daher 6·2 Moleküle je Ionenpaar. Der Wert ist etwas niedriger als der von VANDAMME angegebene, aber die Fehlergrenzen (auch bei

[1]) VANDAMME, J., Bull. Soc. chim. Belgique **41** (1932) 597. [2]) GÖTZKY, S. und GÜNTHER, P., loc. cit. [3]) GÄRTNER, O., Ann. Physik (5) **2** (1929) 94; (5) **3** (1929) 325. Dort ist für Jodmethyl 29·8 eV und für Joddampf 28·8 eV angegeben, doch sind diese Werte unter Voraussetzungen erhalten, unter denen sich für Luft 36·4 eV statt 32·2 eV ergab. Die beiden angegebenen Zahlen sind entsprechend reduziert.

VANDAMME $\pm 10\%$) kommen einander nahe. Es sprechen gewisse Gründe dafür, den Wert von VANDAMME für etwas zu hoch zu halten. Er fällt in der Zusammenstellung[1]) der entsprechenden Werte für die Halogenwasserstoffe erheblich nach oben heraus. Die Angaben VANDAMMES über die experimentellen Einzelheiten stimmen insofern nicht ganz mit unseren Erfahrungen überein, als er niemals eine Zersetzung des Jodwasserstoffes in seinem Vergleichsgefäß fand, obwohl seine Versuche anscheinend bedeutend länger als die unseren dauerten. Die geringe Abweichung ist unerheblich. Wenn etwa 6 bis 7 Moleküle durch ein Ionenpaar umgesetzt werden, paßt das gut zu den entsprechenden Werten für die anderen Halogenwasserstoffe.

Aus dem Vergleich der Röntgenstrahlenversuche mit den α-Strahlenversuchen von VANDAMME ist dann zu folgern, daß der Aktivierungsmechanismus von Gasreaktionen bei der Anregung durch α-Strahlen und Elektronenstrahlen ganz der gleiche ist, nämlich nur über die erzeugten Ionen verläuft, die ihrerseits die Reaktion in spezifischer Weise anregen. Der Energieverlust[2]) der α-Strahlen und Elektronenstrahlen auf ihrer gesamten Bahnstrecke ist allerdings bedeutend größer, aber der Überschuß wird offenbar nicht zur Reaktionsanregung verwandt. Wegen ihrer größenordnungsmäßig verschiedenen Masse können α-Strahlen in anderer Weise als Elektronen durch Stöße Energie auf Atome oder Atomkerne direkt übertragen. Aber was etwa an Anregungsakten hierbei zustande kommt, verschwindet offensichtlich völlig gegenüber dem Anregungsvermögen der gebildeten Ionen. Daß Ionen tatsächlich imstande sind, ohne weitere kinetische Energie und unabhängig von ihrer Entstehung, chemische Reaktionen anzuregen, ist von GÜNTHER und COHN[3]) für den Fall der Chlorknallgasreaktion gezeigt worden.

Die reaktionsanregende Wirkung der Ionen wird veranschaulicht durch die „Cluster"-Theorie von LIND. Die Frage, ob die Anregung durch Absorption im elektrostatischen Felde der Ionen erfolgt, wie es für die Chlorknallgasreaktion von GÜNTHER und HOLM wahrscheinlich gemacht worden ist, oder erst bei der Rekombination der Ionen, wie es LIND immer annimmt, wird durch die vorliegenden Versuche nicht berührt. Hier hat das letztere viel Wahrscheinlichkeit.

[1]) Vgl. MUND, W., Les actions chimiques des rayons alpha en Phase gaseuse. Paris 1935. S. 24. [2]) Vgl. Handbuch der Physik. Berlin, Springer 1933. Bd. XXII, 2. S. 74 und 218. [3]) GÜNTHER, P. und COHN, G., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 8.

Wenn die Rekombination der Ionen die Reaktion auslöst, so sind die vorher im Cluster versammelten Moleküle im Augenblick der Reaktionsauslösung nicht mehr durch elektrostatische Kräfte verzerrt. Die Reaktion wird dann wahrscheinlich in Gang kommen, ehe die Rekombinationsenergie als Wärme in der MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung auf die benachbarten Moleküle übergegangen ist. Für eine ganz überschlagsmäßige Rechnung kann man wohl den Betrag der Rekombinationsenergie einfach zur Aktivierungswärme der Reaktion, wie sie bei einer thermischen Anregung erforderlich ist, in Beziehung setzen. Die bei der Rekombination eines Ionenpaares freiwerdende Arbeit beträgt maximal etwa 12·8 eV[1]) entsprechend etwa 300 kcal. Die Aktivierungswärme des *HJ*-Zerfalles wurde auf Grund von Messungen BODENSTEINS[2]) bei höheren Temperaturen zu 44 kcal berechnet. Unterstellt man für die Überschlagsrechnung diesen Wert auch für die Ionenanregung, so wären hiernach höchstens 6·7 Anregungsakte möglich. Die Abschätzung dürfte allerdings nach jeder Richtung hin unsicher sein. Zweifellos aber ist die Ausnutzung der in Form von Ionenpaaren vorhandenen potentiellen Energie zur Anregung der Zerfallsreaktion gut. Bezogen auf die Elektronenenergie (93 kcal) beträgt sie allerdings nur 47 %, weil die Elektronen ihre Energie eben nicht ausschließlich in Ionisierungsakten abgeben.

Bei der Chlorknallgasreaktion ist die Beziehung zwischen der potentiellen Energie eines Ionenpaares und der Anregungsenergie ganz ähnlich. Für die erstere kann als Maximalwert wieder die Ionisierungsspannung des Chlors nach MACKAY[3]) von 13·2 eV eingesetzt werden, und für die Ionenausbeute etwa 4 je Ionenpaar[4]). Die Anregungsenergie kann gleich der Dissoziationswärme des Chlors (57 kcal) gesetzt werden, da die Chlorknallgasreaktion sicher mit Chloratomen beginnt. Es ergibt sich dann eine Ausnutzung der Ionenenergie zur Reaktionsanregung von etwa 75 %.

In entsprechender Weise muß man die Röntgenempfindlichkeit des Chlorwasserstoffs und des Bromwasserstoffs (Zersetzungsreaktionen) annähernd im voraus berechnen können. Das muß immer möglich sein, wenn man die Ionisierungsarbeiten bei der Ionisierung durch

[1]) Nach MACKAY, C. A., Philos. Mag. **46** (1923) 828. Physic. Rev. **24** (1924) 319. Zit. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1. Erg.-Bd. S. 384. [2]) BODENSTEIN, M., Z. physik. Chem. **29** (1899) 295. [3]) MACHAY, C. A., Physic. Rev. **24** (1924) 318. [4]) Vgl. GÜNTHER, P. und HOLM, K., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 407.

Röntgenstrahlen abschätzen kann und die Ionenausbeute der Reaktion aus irgendwelchen Messungen (z. B. α-Strahlenversuchen) kennt. Schätzt man die Ionisierungsarbeiten[1]) für *HCl* auf etwa 22 eV und für *HBr* auf etwa 25 eV und die Ionenausbeuten auf 3·3[2]) bzw. 4·0[3]), so ergeben sich daraus Röntgenempfindlichkeiten von etwa 154 kcal Elektronenenergie für Chlorwasserstoff und etwa 144 kcal für Bromwasserstoff. (Erforderlich zur Zersetzung je eines Mols.) Beide Zahlen sollen für die Versuchsbedingungen gelten, für die die Ionenausbeuten bestimmt sind.

Man kann sagen, daß die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen in gasförmigen Systemen auf folgende Weise in drei Stufen zustande kommt.

1. Ein Teil der aufgestrahlten Röntgenenergie erscheint in dem bestrahlten System als kinetische Energie sekundärer Elektronen. Dieser ist grundsätzlich maßgeblich für die chemischen Wirkungen (Glocker und Risse). Mit dieser Feststellung ist die Wellenlängenabhängigkeit der chemischen Röntgenempfindlichkeit gekennzeichnet.

2. Ein Teil der Energie der Sekundärelektronen wird zur Erzeugung von Ionenpaaren verwandt. Nur die in Form von Ionenpaaren vorhandene Energie ist weiterhin maßgeblich für die Größe des chemischen Umsatzes.

3. Ionen vermögen auf Grund ihrer elektrostatischen Kräfte während ihrer Existenz oder infolge der bei ihrer Neutralisation freiwerdenden Energie andere Moleküle chemisch anzuregen. Die „Cluster"-Theorie von Lind[4]) ist ein Versuch, den Mechanismus dieser Anregung zu veranschaulichen.

Die Ausbeute bei dem Vorgang 2 ist bei vielen Gasen von ähnlicher Größe. Die Ausbeute bei dem Vorgang 3 scheint sehr ver-

[1]) O. Gärtner (Ann. Physik (5) **3** (1929) 325) bestimmte 20·9 eV für Chlor und 24·7 eV für Brom. (Die von ihm selbst angegebenen Werte sind so umgerechnet auf 32·2 eV für Luft.) Entsprechend den Feststellungen bei Joddampf und Jodwasserstoff (S. 454) wird für die Abschätzung angenommen, daß auch hier den Wasserstoffverbindungen annähernd die gleiche Ionisierungsarbeit zukommt. [2]) Vandamme, L., loc. cit. [3]) Lind, S. C. und Livingstone, R., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 612. Die genannte Zahl bezieht sich auf einen Druck von 171 mm Bromwasserstoff. Sie ist stark vom Druck abhängig. [4]) Die Vorstellung einer festen Umlagerung der Gasionen mit angezogenen Molekülen wurde schon in den klassischen Arbeiten Lenards entwickelt. Von Lind wurde sie mit der chemischen Wirksamkeit und dem chemischen Umsatz in Verbindung gebracht.

schieden zu sein; sie kann, wie anscheinend im Falle des Jodwasserstoffes und auch ähnlich beim Chlorwasserstoff weit über 50 % betragen.

Der neu bestimmten Röntgenempfindlichkeit des Jodwasserstoffes gegenüber fällt es auf, daß nach GÜNTHER und TITTEL[1]) zur Abscheidung eines Grammatoms Silber aus Bromsilber in der photographischen Schicht durch Röntgenbestrahlung ein sehr viel größerer Betrag an Elektronenenergie, nämlich 1050 kcal, erforderlich ist. Der verschieden stark endotherme Charakter der primären Anregung vermag diesen Unterschied nicht zu erklären, denn nach FRANKENBURGER[2]) sind in der photographischen Schicht dazu 65 bis 69 kcal erforderlich, während beim Jodwasserstoff unter den früher eingeführten Annahmen (S. 456) über den Mechanismus der Reaktionsauslösung mit etwa 44 kcal zu rechnen ist. Unter allen bisher näher untersuchten oder auch voraus berechneten Röntgenreaktionen ist die Reaktion in der photographischen Schicht die bei weitem unempfindlichste. Daß im Gegensatz hierzu im Gebiet des sichtbaren Lichtes die absorbierte Energie gut ausgenutzt wird, ist eine Folge des Umstandes, daß die Anregung einer Reaktion durch sichtbares Licht eben ganz und gar anders zustande kommt als die Anregung durch Röntgenstrahlen. Man kann vermuten, daß die Unempfindlichkeit des Bromsilbers gegen Röntgenstrahlen mit seinem festen Aggregatzustand zusammenhängt, indem hier der möglicherweise in bezug auf die Ausbeute so günstig ablaufende „Cluster"-Mechanismus nicht ebenso wie in Gasen ablaufen kann. Zur Ausbildung näherer Vorstellungen hierüber muß aber erst neues Versuchsmaterial abgewartet werden.

II. Die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen.

Die Versuche sollten qualitativ das noch nicht beobachtete Auftreten dieser Reaktion, die bei Zimmertemperatur mit ultraviolettem Licht nicht anzuregen ist, bei der Röntgenbestrahlung erweisen und eine ungefähre Abschätzung der Röntgenempfindlichkeit erbringen. Ein Vergleich mit der auch hier möglichen Vorausberechnung konnte dann angestellt werden.

Weil nur eine äußerst geringe Ausbeute an Bromwasserstoff zu erwarten war, mußte auf große Strahlungsintensität Wert gelegt

[1]) GÜNTHER, P. und TITTEL, H., Z. Elektrochem. **39** (1933) 646. Der dort angegebene Wert von 1200 kcal war mit einer Ionisierungsarbeit in Luft von 36 eV berechnet. Er mußte auf 32 eV korrigiert werden. [2]) FRANKENBURGER, W., Z. physik. Chem. **105** (1923) 273.

werden, und so wurde wiederum mit der mangelhaft gefilterten Strahlung gearbeitet, die in Versuch 4 der Jodwasserstofftabelle 4 sich als verwendbar erwiesen hatte. Ihre effektive Wellenlänge wurde durch Absorption in Aluminium zu etwa 0·78 Å bestimmt. Absorptionsversuche mit Bromdampf ergaben als μ/ϱ-Wert 82·3, während aus Versuchen von WINGÅRDH[1]) sich für 0·78 Å 85·1 errechnet.

Das Bestrahlungsgefäß war das gleiche wie bei den Jodwasserstoffversuchen und ebenso seine Anordnung vor der Röhre. Das Berechnungsverfahren blieb also unverändert. Um genügend hohe Bromdampfdrucke für ausreichende Absorption zu erzielen, wurde das Bestrahlungsgefäß durch einen Heizmantel auf 40° konstant geheizt. Damit ein sehr kleiner Röntgeneffekt als solcher ganz sichergestellt werden konnte, wurde auch wieder ein Vergleichsgefäß gefüllt, das während der Dauer der Bestrahlung des anderen unter Lichtschutz auf 50° gehalten wurde (bis zu 38 Stunden). Erwartungsgemäß konnte in dem Vergleichsgefäß niemals der geringste Umsatz festgestellt werden.

Das Brom wurde im Wasserstoffstrom (aus der Bombe, Palladiumsasbest, Schwefelsäure) dreimal von Zimmertemperatur auf die Temperatur der festen Kohlensäure destilliert. Der jeweilige Destillationsrückstand wurde durch Kühlung mit flüssiger Luft weiterhin praktisch dampfdrucklos gemacht. Das Bestrahlungsgefäß lag in dem Wasserstoffstrom an letzter Stelle vor dem Schwefelsäureverschluß gegen die Außenluft, und die letzte Bromdestillation erfolgte in seinen Kapillaransatz hinein. So war bei der Füllung der Wasserstoffdruck stets etwa gleich dem äußeren Luftdruck. Der genaue Betrag des Bromdruckes, der sich in dem abgeschmolzenen Gefäß nach der Fortnahme der Kühlung von dem Kapillaransatz und dem Anstellen der Heizung zusätzlich einstellte, konnte wieder erst aus der nachträglichen Analyse errechnet werden. Nach der Bestrahlung wurden zunächst wieder Brom- und Bromwasserstoff im Ansatz ausgefroren. Dann wurde durch zwei abgebrochene Kapillarspitzen wieder ein Stickstoffstrom durch das Gefäß geschickt und mit diesem nach Fortnahme der Kühlung der Inhalt des Ansatzes in Jodkaliumlösung (0·1 norm.) überführt. Dort wurde entsprechend wie bei den Jodwasserstoffversuchen titriert.

Tabelle 5. $t = 40°$.

Vers. Nr.	Brom angew. in Millimol	Druck in Millimetern Hg bei 40°		Belichtungsdauer in Std.	Röntgeneffekt in mgAtom Br	r-Einheiten absorbiert	cal absorbiert	kcal je Mol HBr gebildet
		Br_2	H_2					
1	1·40	78·7	805	25	$0·21 \cdot 10^{-2}$	336870	0·6035	287
2	5·04	283·4	806	38	$0·74 \cdot 10^{-2}$	930590	1·667	225

[1]) WINGÅRD, K. A., Z. Physik 8 (1922) 363. Die Umrechnung aus dem WINGARDTschen Originalwert (67·22 bei 0·708 Å) erfolgte unter Annahme einer Proportionalität mit der 2·9. Potenz der Wellenlänge. Die Werte sind absolut so hoch wegen der Nähe der Absorptionskante 0·92 Å.

Die Versuchsergebnisse sind ohne Einzelangaben über den Gang der Berechnung in Tabelle 5 verzeichnet. Die Veränderlichkeit der Röntgenempfindlichkeit mit dem Bromdruck ist zweifellos reell. Sie stimmt qualitativ gut mit der Abhängigkeit der α-Strahlenempfindlichkeit gegen Veränderungen des Bromdruckes überein, die von LIND und LIVINGSTONE[1]) näher untersucht worden ist. Berechnet man für Versuch 1 unter Annahme einer Ionisierungsspannung von 25 eV für Bromdampf die Ionenausbeute, so ergibt sich 2·01 je Ionenpaar. LIND und LIVINGSTONE berechnen für allerdings einigermaßen verschiedene Drucke[2]) (63·6 mm Br_2 und 502 mm H_2) aus ihrer Interpolationsformel eine Ionenausbeute von 2·02 (gefunden 1·76). Diese Übereinstimmung ist vollauf befriedigend. Man hätte umgekehrt die Versuche von LIND und LIVINGSTONE als Grundlage einer Vorausberechnung der Röntgenempfindlichkeit der Bromwasserstoffbildung benutzen können und hätte diese Voraussage dann bestätigt gefunden. Der Versuch 2 der Tabelle 6 kann mangels eines genügend naheliegenden Versuches von LIND und LIVINGSTONE nicht ebenso verglichen werden; qualitativ ist auch hier Übereinstimmung vorhanden.

Bemerkenswert ist, daß die Bromwasserstoffbildung mit Röntgenstrahlen schwerer anzuregen ist als der Jodwasserstoffzerfall, obgleich die Wärmetönung der ersteren Reaktion positiv und die der zweiten negativ ist (bezogen auf Joddampf und Wasserstoff). Richtig sind eben nicht die Wärmetönungen der Reaktionen, sondern die stets negativen Energieaufnahmen bei der primären Aktivierung in Vergleich zu stellen. Diese ist allerdings bei der Bromwasserstoffbildung sehr wahrscheinlich etwas größer als 44 kcal[3]). Aber der entscheidende Unterschied liegt in der sehr verschiedenartigen und durchaus spezifischen Ausnützung der Ionenenergie zur chemischen Anregung durch den Clustermechanismus.

Herrn Professor Dr. M. BODENSTEIN und Herrn Dr. S. GÖTZKY (Berlin) danken wir herzlich für viele Ratschläge und dem letzteren auch für mannigfache wertvolle experimentelle Hilfe.

[1]) LIND, S. C. und LIVINGSTONE, R., J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 612. [2]) Die Druckangaben der Autoren für 25° wurden für 40° umgerechnet. Ein Temperaturkoeffizient für die Ionenausbeute wurde nicht angenommen. [3]) Es ist nicht möglich, einen bestimmten Zahlenwert dafür anzusetzen, da man nicht von vornherein weiß, ob die Reaktion bei der Anregung durch Ionen ebenso verläuft wie in der Wärme, nämlich über freie, mit 17 kcal zusätzlich aktivierte Bromatome. Daß der Reaktionsverlauf nicht ganz einfach ist, geht schon aus der Druckabhängigkeit der Ionenausbeute hervor (vgl. LIND und LIVINGSTONE, loc. cit.).

Streuung von Röntgenstrahlen an Halogenbenzolen.

Von

R. Schoppe.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 10. 36.)

Es werden die Ergebnisse von Abstandsmessungen mit Röntgenstrahlen an di- und trisubstituierten Halogenbenzolen mitgeteilt und in Zusammenhang mit den Ergebnissen von Dipolmomentmessungen in Hinblick auf den innermolekularen Ordnungszustand der Moleküle diskutiert.

Aus Untersuchungen über die vektorielle Zusammensetzung permanenter Dipolmomente aus den Gruppenmomenten ist bekannt, daß die bei disubstituierten Benzolen in *o*-Stellung auftretenden Anomalien[1]) (Ortho-Effekt) ihre Deutung finden in der Annahme, daß entweder

1. eine Veränderung des Abstandes Kohlenstoff—Halogen (Valenzverlängerung), oder

2. eine Deformation der Atomhüllen, d. h. eine Verlagerung der Ladungsschwerpunkte der Elektronenhüllen der Substituenten quer zur Valenzrichtung vorliegt. Die Verlagerung der Ladungsschwerpunkte kann dabei gleichzeitig verbunden sein

3. mit einer Aufspreizung der Kerne (Massenspreizung) und

4. mit unmittelbarer sterischer Hinderung[2]).

Wie weit diese möglichen Effekte im einzelnen Fall den Ortho-Effekt bedingen, kann durch Kombination der Dipolmomentwerte mit Abstandsmessungen entschieden werden, wenn mit Hilfe von Röntgenstrahlen die Lage der Ladungsschwerpunkte, mit Hilfe von Elektronenstrahlen die der Kerne festgelegt ist. Über diesbezügliche Untersuchungen mit Röntgenstrahlen soll im folgenden berichtet werden.

---

1) Siehe hierzu O. Fuchs und K. L. Wolf im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. VI, II B. Leipzig 1935. S. 374 ff.

2) Unter sterischer Hinderung ist die direkte Überschneidung der Wirkungsradien zu verstehen.

Versuchsanordnung und technische Einzelheiten.

Die experimentelle Anordnung entsprach der früher angegebenen[1]. Als Strahlungsquelle diente ein Ionenrohr HADDINGscher Bauart mit auswechselbarer Antikathode. Die Aufnahmen wurden mit der $Cu-K\alpha$-Strahlung ausgeführt. Die Scheitelspannung betrug etwa 35 bis 40 kV, die Stromstärke lag zwischen 12 und 18 mA. Durch Filterung mit einer Nickelfolie von $5 \cdot 10^{-3}$ mm Stärke wurde eine hinreichende Monochromasie der Primärstrahlung erreicht.

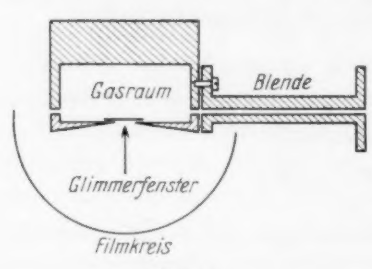
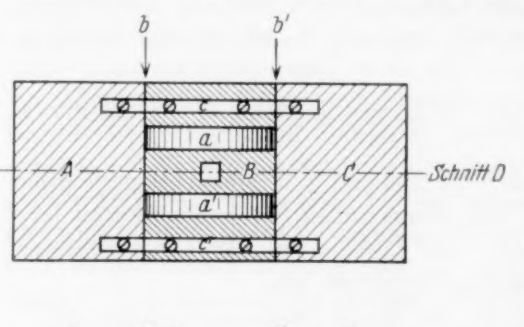


Fig. 1.

Das Prinzip der Meßanordnung ist das von BEWILOGUA angegebene[2]. Zur Vermeidung der bei der ursprünglichen Anordnung von BEWILOGUA vorliegenden langen Absorptionswege der Sekundärstrahlung nach der Streuung wurde eine andere Kamera verwendet (siehe Fig. 1). Diese besteht aus einem dickwandigen Messingklotz von $28 \times 28 \times 40$ mm Größe, aus dem ein Stück von 12 mm Tiefe ausgefräst ist. Vorn ist die Kamera durch ein starkes Messingblech verschlossen, in dem sich auch das Austrittsfenster für die Sekundärstrahlung befindet. An dem Klotz ist eine Blende von 2×4 mm Querschnitt angeschraubt und um 2 mm gegen die abschließende Vorderwand versetzt, wodurch störende Sekundärstrahlung des Messings vermieden wird. Das Austrittsfenster der primären Strahlung wird wie die Blende, die gegen



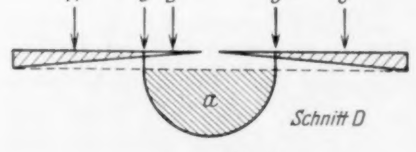


Fig. 2.

[1]) SCHOPPE, R., Kieler Dissertation 1935. [2]) BEWILOGUA, L., Physik. Z. **30** (1929) 84; **32** (1931) 265. Herrn Dr. BEWILOGUA danke ich für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die von ihm konstruierten Kammern gezeigt und erläutert hat.

den Gasraum durch eine dünne, mit Talkum-Wasserglas aufgekittete Glimmerfolie von etwa 10^{-2} mm Stärke verschlossen ist, mit Glimmer abgedichtet.

Um gleiche Absorptionswege in der Glimmerfolie zu erzielen, wurde diese in einem Halbkreis um das Austrittsfenster gelegt (siehe Fig. 2): Die Vorderwand ist durch die Schnitte b und b' in drei Teile A, B und C geteilt und durch die Riegel c und c' zusammengehalten. Auf dem Mittelstück sind unterhalb und oberhalb des Fensters zwei halbkreisförmige Metallstücke a und a' aufgeschraubt, die zur definierten Lagerung der Folien dienen sollen. Die Folien werden zunächst auf die Halbkreise aufgekittet, alsdann die beiden anderen Teile A und C herangeschoben und das Ganze zusammengeschraubt. Dadurch wird die Folie gespannt und liegt halbkreisförmig zum Austrittsfenster. Die Heizung wurde auf dem Metallblock auf alle Flächen einzeln aufgekittet, so daß die Kamera gleichmäßig erwärmt und eine Kondensation der Dämpfe an irgendwelchen Stellen vermieden wurde.

Die Strahlung wird aufgefangen auf einen kreisförmig gebogenen Film, der in einer wassergekühlten Kasette liegt, die vorn mit schwarzem Papier abgedeckt ist. Der Mittelpunkt des Films fällt mit der Mitte des Austrittsfensters zusammen.

Auswertung der Aufnahmen.

Die Aufnahmen wurden mit einem lichtelektrischen Registrierphotometer photometriert[1]). Zur Bestimmung des Streuwinkels genügt die Kenntnis des Übersetzungsverhältnisses des Photometers (Übersetzungsverhältnis 1:2). Zur Bestimmung der Intensität wurden jeweils Intensitätsmarken, etwa gleicher Intensität wie die der Streuaufnahmen, mit der gleichen Photometereinstellung photometriert. Die Photometerausschläge des Photometers lassen sich so direkt auf Intensitäten umrechnen.

Die Auswertung der Aufnahmen geschah unter Zugrundelegung des von DEBYE für die Streuung von Röntgenstrahlen an Gasen entwickelten Verfahrens[2]). Danach ist:

[1]) Der größte Teil der Aufnahmen wurde mit einem Zeiß-Photometer auf der Kieler Sternwarte ausgemessen, der ich für die Bereitstellung des Instruments meinen besten Dank ausspreche. Einige Aufnahmen wurden mit dem KOCHschen Photometer des Hamburger Physikalischen Instituts ausphotometriert.

[2]) Eine zusammenfassende Darstellung der theoretischen Grundlagen sowie eine Zusammenstellung der Tabellen findet sich bei TRIESCHMANN, H. G., Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. VIII, II, B. Leipzig 1936.

$$J = \frac{J_0 a_e^2}{R^2} \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} \left[\sum_i \sum_j \left(\frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} \cdot f_i f_j \right) + P(m Z_i S_i(v) + n Z_j S_j(v)) \right]$$

$$\text{mit } x_{ij} = 4\pi l_{ij} \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}.$$

a_e ist eine Konstante der Form $a_e = e^2/mc$, I_0 die Primärintensität, R der Radius der Filmkammer, l_{ij} der Abstand des $i$ten vom $j$ten Atom, λ die Wellenlänge der benutzten Strahlung, Z die Kernladungszahl. Für die Atomformfaktoren f_i und f_j benutzen wir die von Hartree angegebenen Werte. Der zweite Summand berücksichtigt die inkohärente Streuung nach Heisenberg-Bewilogua; $S(v)$ (mit $v = ksa/6\pi Z^{1/2}$) wird der von Bewilogua angegebenen Tabelle entnommen; P berücksichtigt die relativistische Korrektur der Comptonstreuung.

Meßergebnisse und Diskussion.

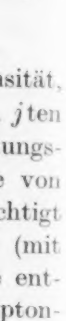
In den Fig. 3 bis 12 sind die Ergebnisse von Beobachtung und Berechnung dargestellt[1]). Die ausgezogenen Kurven zeigen die theoretischen, die gestrichelten die experimentellen Kurven der Streuintensität an. Für jede Substanz wurden zwei oder drei Aufnahmen gemacht, die sich gut überdeckten. Messungen am CCl_4 zeigten befriedigende Übereinstimmung mit unseren früheren[1]) Messungen und denen anderer Autoren.

Die theoretischen Kurven wurden nach der oben angegebenen Formel für die einzelnen Substanzen berechnet. Ein besonderes Problem liegt dabei in der Frage der Berücksichtigung des Streubeitrages der Wasserstoffatome. Die H-Atome sind in die Elektronenhülle der Bindungspartner eingebaut und damit verliert, da mit Röntgenstrahlen der Abstand der „Ladungsschwerpunkte" gemessen wird, die Frage nach einem definierten $C-H$-Abstand ihren Sinn. Zudem zeigte sich, daß für Benzol eine hinreichende Übereinstimmung zwischen der theoretischen und experimentellen Streukurve erreicht wird unter Fortlassen der Wasserstoffatome[2]).

Die Fig. 3 bis 6 zeigen die experimentellen und theoretischen Kurven von Benzol und Monochlor-, Monobrom- und Monojodbenzol.

---

[1]) Die Fig. 3, 4, 7, 8, 9 und 10 wurden bereits an anderer Stelle (siehe Wolf, K. L. und Schoppe, R., Z. ges. Nat. **1** (1935) und Schoppe, R., loc. cit.) veröffentlicht und werden hier im Zusammenhang mit den neuen Messungen nochmals behandelt. Die Frage des Einflusses der Wasserstoffatome wird weiter auf Grund neuer Messungen an aliphatischen Alkoholen demnächst von R. Remsauer in Z. physik. Chem. behandelt werden. [2]) Kaiser, S., Physik. Z. **36** (1935) 92.



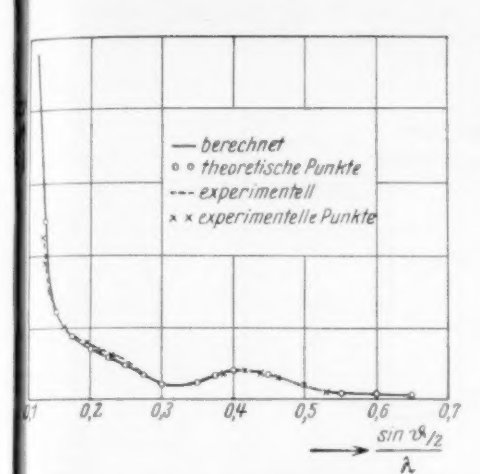


Fig. 3. Benzol.

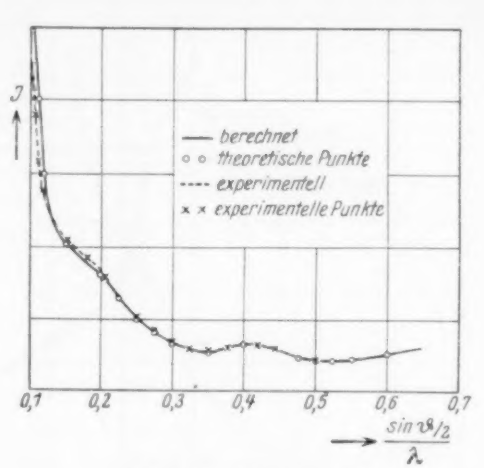
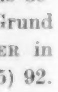


Fig. 4. Chlorbenzol.



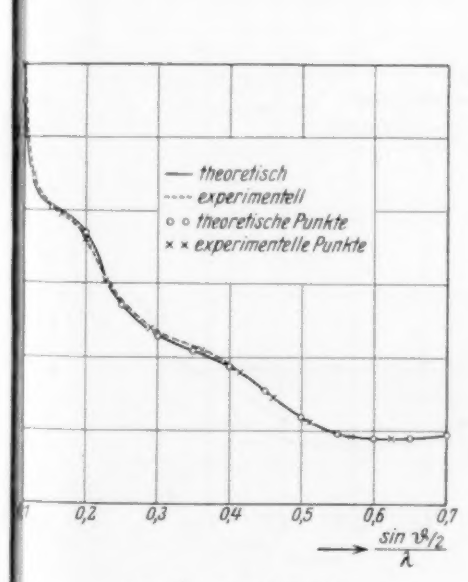


Fig. 5. Brombenzol.

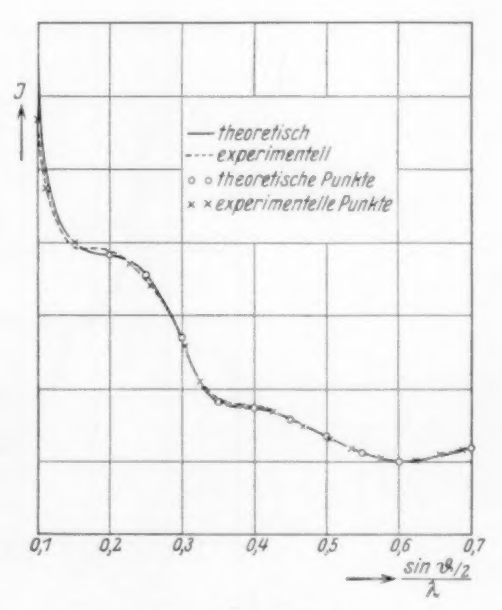


Fig. 6. Jodbenzol.

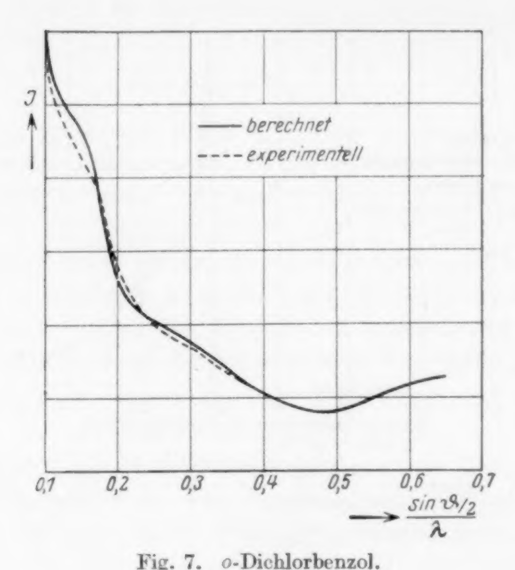


Fig. 7. *o*-Dichlorbenzol.

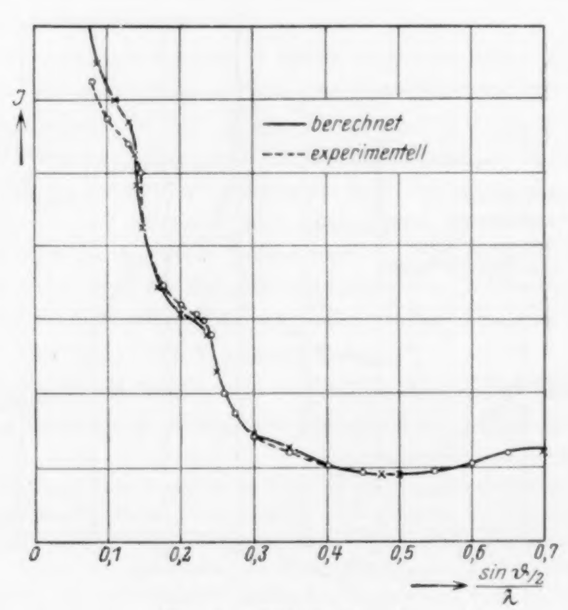


Fig. 8. *p*-Dichlorbenzol.

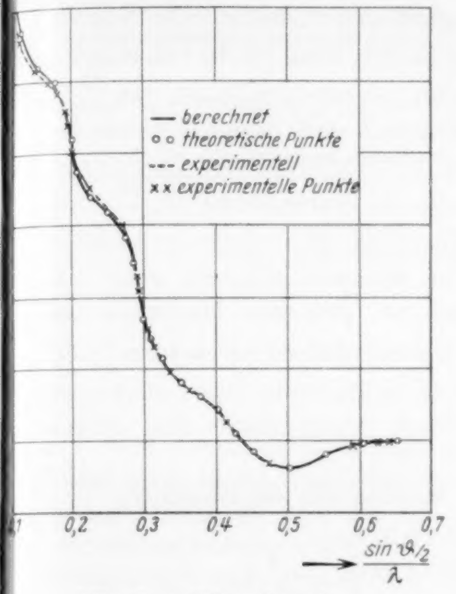


Fig. 9. *o*-Dibrombenzol.

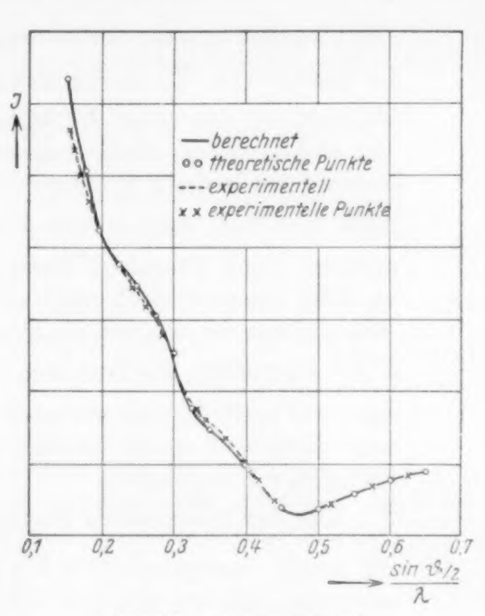


Fig. 10. *p*-Dibrombenzol.

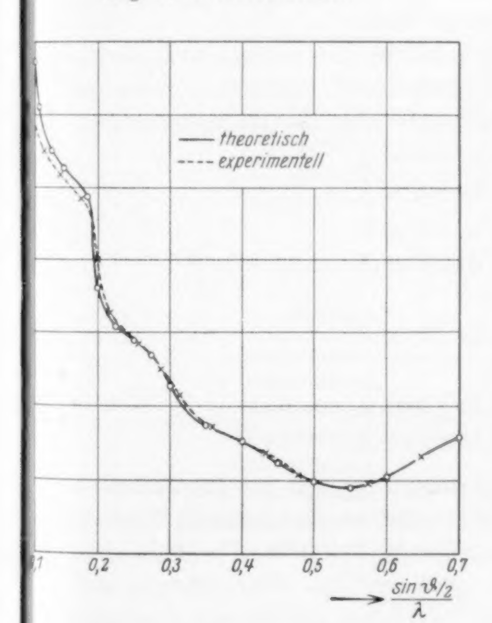


Fig. 11. *m*-Dichlorbenzol.

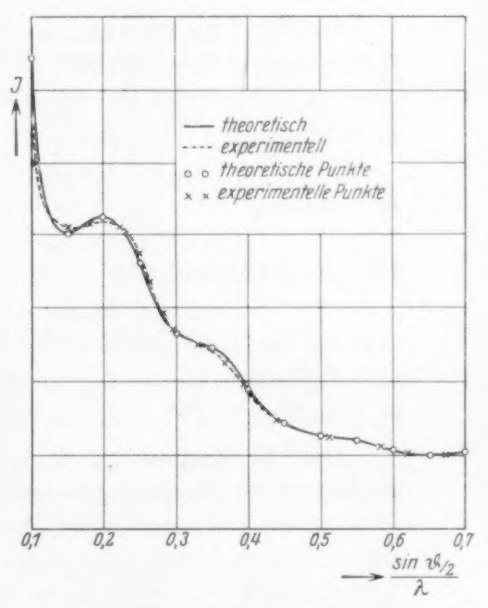


Fig. 12. 1, 2-4-Trichlorbenzol.

Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Kurven im Bereich von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} = 0{\cdot}2$ bis $0{\cdot}65$ ist gut, wenn für die theoretische Betrachtung das ebene Benzolmodell (reguläres Sechseck mit $l_{C-C} = 1{\cdot}42$ Å als Kantenlänge) zugrunde gelegt wird. Vergleicht man die Kurven des Benzols mit denen der monosubstituierten Benzole, so stellt man fest, daß bei allen Kurven ein Maximum bei $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} = 0{\cdot}4$ auftritt. Beim Benzol ist dieses Maximum, das vom $C-C$-Abstand im Ring herrührt, noch recht gut zu erkennen, während es bei den Halogenbenzolen weniger ausgeprägt ist. Das erste Maximum (bei $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} = 0{\cdot}2$ etwa), das man dem C-Halogenabstand zuschreiben muß, tritt, wie es die Theorie erwarten läßt, in der Reihe vom Chlorbenzol zum Jodbenzol immer stärker hervor, entsprechend dem größer werdenden Halogenatom.

Aus den gezeichneten Kurven ergeben sich die Abstände:

$$l_{C-C} = 1{\cdot}42 \pm 0{\cdot}03 \text{ Å},$$
$$l_{C-Cl} = 1{\cdot}65 \pm 0{\cdot}03 \text{ Å},$$
$$l_{C-Br} = 1{\cdot}85 \pm 0{\cdot}04 \text{ Å},$$
$$l_{C-J} = 2{\cdot}08 \pm 0{\cdot}04 \text{ Å}.$$

Die Fig. 7 bis 12 zeigen die Streukurven der untersuchten disubstituierten und trisubstituierten Halogenbenzole. Aus den theoretischen Kurven ergeben sich für die Dihalogenbenzole die Halogenabstände

in p-Stellung: $l_{Cl-Cl} = 6{\cdot}10 \pm 0{\cdot}09$ Å,
$l_{Br-Br} = 6{\cdot}55 \pm 0{\cdot}09$ Å,

in o-Stellung: $l_{Cl-Cl} = 3{\cdot}30 \pm 0{\cdot}05$ Å,
$l_{Br-Br} = 3{\cdot}80 \pm 0{\cdot}05$ Å,

für das m-Dichlorbenzol:

$$l_{Cl-Cl} = 5{\cdot}35 \pm 0{\cdot}08 \text{ Å}$$

und für das 1, 2, 4-Trichlorbenzol:

in o-Stellung: $l_{Cl_1-Cl_2} = 3{\cdot}30 \pm 0{\cdot}05$ Å,
in p-Stellung: $l_{Cl_1-Cl_4} = 6{\cdot}10 \pm 0{\cdot}09$ Å.

Die Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretischen Kurven ist für diese angegebenen Abstandswerte bei größeren Winkeln sehr gut, bei kleineren Winkeln, besonders bei den Ortho-Verbindungen, treten größere, wenn auch immer noch geringe Abweichungen auf. In der folgenden Tabelle 1 sind die sämtlichen gefundenen Abstände zusammengestellt.

Tabelle 1.

Abstand in Å	Substanz									
	Benzol	Monochlorbenzol	*p*-Dichlorbenzol	*m*-Dichlorbenzol	*o*-Dichlorbenzol	1,2,4-Trichlorbenzol	Monobrombenzol	*p*-Dibrombenzol	*o*-Dibrombenzol	Monojodbenzol
l_{C-C}	1·42	1·42	1·42	1·42	1·42	1·42	1·42	1·42	1·42	1·42
l_{C-Cl}		1·65	1·65	1·65	1·65	1·65				
l_{Cl-Cl}			6·10	5·35	3·30					
$l_{Cl_1-Cl_2}$						3·30				
$l_{Cl_1-Cl_4}$						6·10				
l_{C-Br}							1·86	1·86	1·86	
l_{Br-Br}								6·56	3·80	
l_{C-J}										2·08

Von den ermittelten Abstandswerten sind für die Frage nach dem sogenannten Ortho-Effekt von Interesse die Abstände der Halogenatome im *o*-Dichlor und *o*-Dibrombenzol sowie der Abstand der orthoständigen Chloratome im 1, 2, 4-Trichlorbenzol. Diese Abstände sind nach Ausweis der Tabelle 2 größer als einer regulären Anordnung entspräche:

Tabelle 2.

	gemessen	berechnet
l_{Cl-Cl} im *o*-Dichlor- und 1, 2, 4-Trichlorbenzol . .	3·30	3·07
l_{Br-Br} im *o*-Dibrombenzol	3·80	3·28

Tabelle 3.

Substanz	Dipolmoment in 10^{-8} e. st. E.	
	beobachtet	berechnet
p-Dichlorbenzol	0	0
m-Dichlorbenzol. . . .	1·48	1·55
o-Dichlorbenzol	2·27	2·67
p-Dibrombenzol	0	0
m-Dibrombenzol . . .	1·50	1·52
o-Dibrombenzol	2·00	2·63
1, 2, 4-Trichlorbenzol .	1·25	1·55

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß eine Veränderung im *C—Cl*-Abstand bzw. *C—Br*-Abstand nicht eingetreten ist. Diese Aussage kann gemacht werden, weil Variation der Abstände in jedem Falle

zu schlechterer Übereinstimmung der berechneten mit der experimentellen Kurve führt. Eine sterische Hinderung, d. h. eine Überschneidung der Wirkungssphären kann bei den Dichlor- und Dibrombenzolen wohl als ausgeschlossen angesehen werden, so daß die Vergrößerung der Abstände der Ladungsschwerpunkte auf eine Deformation der Elektronenhülle zurückzuführen ist. Ob gleichzeitig damit auch eine Kernverlagerung verbunden ist, können wir an unseren Messungen nicht entscheiden.

Die Winkel, die die zugehörigen Kohlenstoffatome mit den negativen Ladungsschwerpunkten der orthoständigen Halogenatome bilden, berechnen sich auf Grund der Zahlenangaben der Tabelle 2 zu 68° für das Dichlorbenzol und zu 76° für das Dibrombenzol.

Entsprechende Berechnungen des Spreizwinkels sind auf Grund von Messungen der Dipolmomente vorgenommen worden (Tabelle 3 zeigt einen Vergleich von gemessenen und berechneten Dipolmomenten); die Berechnung führt zu den Winkeln 86° bzw. 98°, jedoch kommt, worauf ausdrücklich hingewiesen werden soll, solchen Berechnungen kein realer Sinn zu[1]), da durch die große Nähe der Substituenten die in ihnen induzierten Partialmomente wesentlich in das gemessene Gesamtmoment eingehen. Wir können vielmehr auf Grund unserer Messungen annehmen, daß eine Spreizung der Momentrichtungen über die von uns angegebenen Winkel hinaus (negative Ladungsschwerpunkte!) nicht möglich ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf (Würzburg) für die Anregungen und Diskussionen bei dieser Arbeit sowie für die Bereitstellung ihm von der Deutschen Forschungsgemeinschaft überlassener Apparate bestens zu danken.

[1]) Siehe hierzu Fuchs, O. und Wolf, K. L., Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. VI, II, B. § 23. Leipzig 1935.

Pelzerhaken, Oktober 1936.

Autorenregister von Band 34.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 36. 1200.

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



34. BAND HEFT 6 DEZEMBER 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany